

Untersuchungen an ringsubstituierten
6-Aminofulvenen und
sulfoniosubstituierten Cyclopentadienyliden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
des

Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

KARL HERMANN SCHLINGENSIEF

aus Düsseldorf

Marburg 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Untersuchungen an ringsubstituierten
6-Aminofulvenen und
sulfoniosubstituierten Cyclopentadienyliden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

KARL HERMANN SCHLINGENSIEF

aus Düsseldorf

Marburg 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der
Philipps - Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am : 25. I. 1977

Tag der mündlichen Prüfung : 2. 2. 1977

Berichterstatter : Prof. Dr. K. Hartke

Mitberichterstatter : Prof. Dr. Dr. h.c. H. Böhme

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Klaus Hartke.

Für seine großzügige Unterstützung und seine stets wohlwollende Förderung möchte ich Herrn Professor Hartke an dieser Stelle herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

	Seite
I. Einleitung	I
2. Synthesen und Eigenschaften von 6-hetero-substituierten Fulvenen	7
2.1. Fulvensynthesen mit 1,3-Cyclopentadienyl-phenyl-methylenmalononitril (<u>IOb</u>)	7
2.2. Fulvensynthesen mit 1,3-Cyclopentadienyl-piperidino-methylenmalononitril (<u>IOc</u>) und 1,3-Cyclopentadienyl-morpholino-methylenmalononitril (<u>IOd</u>)	8
2.2.1. Umsetzung mit Säureamidacetalen	8
2.2.2. Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff	14
2.2.3. Kondensation mit N,N-Dimethyl-bis(methylthio)methyleniminium-jodid	15
2.2.4. Umsetzung mit Pentamethylthiuronium-jodid	17
2.3. Fulvensynthesen mit N ^I -Cyan-N ² -pentamethylen 1,3-cyclopentadien-carboxamidin	18
2.3.1. Umsetzung mit Säureamidacetalen	19
2.4. Fulvensynthesen mit 1,3-Cyclopentadienyl-methylenmalononitril	21
2.4.1. Umsetzung mit Methylthio-iminium-jodiden	22
2.5. Spektroskopische Untersuchungen	25
2.5.1. ¹ H-NMR-Spektren	25
2.5.2. Bestimmung der Rotationsbarriere für die C(6)-N-Bindung	35
2.5.3. IR-Spektren	39
2.5.4. Elektronenspektren	43
2.5.5. Massenspektren	45
2.6. Reaktionsverhalten	47
2.6.1. Deuterierungen	49
2.6.2. Thallierungsreaktionen	54

	Seite
3.	Sulfoniumylide 64
3.1.	Überblick über Syntheseverfahren 64
3.2.	Einleitende Versuche zur Darstellung von Dimethylsulfoniumcyclopentadienylid über Cyclopentadienylthallium 68
3.3.	Umsetzungen von Cyclopentadien mit Chlor- sulfonium-hexachloroantimonaten 69
3.4.	Umsetzungen von Azasulfoniumsalzen mit Malononitrilysalzen und dem Thalliumsalz von <u>IOc</u> 70
3.5.	Umsetzungen von Cyclopentadienylthallium mit Azasulfoniumsalzen 75
3.5.2.	Reaktionen mit S-Amino-S-alkyl- und S-Amino S-aryl-azasulfoniumsalzen 83
3.5.3.	Reaktionen mit S,S-Dialkylazasulfoniumsalzen 85
3.6.	Spektroskopische Untersuchungen 89
3.6.1.	¹ H-NMR-Spektren 90
3.6.2.	¹³ C-NMR-Spektren 94
3.6.3.	Elektronenspektren 100
4.	Sulfoniosubstituierte Triphenylphosphonium- cyclopentadienylide 102
4.1.	Umsetzungen von Azasulfoniumsalzen mit Tri- phenylphosphoniumcyclopentadienylid 102
4.2.	Spektroskopische Untersuchungen 106
4.2.1.	¹³ C-NMR-Spektren 106
4.2.1.1.	Chemische Verschiebung 106
4.2.1.2.	¹³ C- ³¹ P-Kopplungskonstanten 109
4.2.2.	³¹ P-NMR-Spektren 111
5.	Zusammenfassung 113

Experimenteller Teil

	Seite
Allgemeine Bemerkungen	II7
(3-Dimethylaminomethylen)I,4-cyclopentadienyl-phenyl-methylenmalononitril (<u>I3</u>)	II9
[3(I-Dimethylamino-I-äthyliden)]I,4-cyclopentadienyl-phenyl-methylenmalononitril (<u>I4</u>)	I20
(3-Dimethylaminomethylen)I,4-cyclopentadienyl-piperidino-methylenmalononitril (<u>I5</u>)	I2I
(3-Dimethylaminomethylen)I,4-cyclopentadienyl-morpholino-methylenmalononitril (<u>I6</u>)	I23
[3(I-Dimethylamino-I-äthyliden)]I,4-cyclopentadienyl-piperidino-methylenmalononitril (<u>I7</u>)	I24
[3-Bis(methylthio)methylen]I,4-cyclopentadienyl-piperidino-methylenmalononitril (<u>I9</u>)	I25
[3(Dimethylamino-methylthiomethylen)]I,4-cyclopentadienyl-piperidino-methylenmalononitril (<u>2I</u>)	I26
[3(Diäthylamino-methylthiomethylen)]I,4-cyclopentadienyl-piperidino-methylenmalononitril (<u>22</u>)	I27
3-Bis(dimethylamino)methylen I,4-cyclopentadienyl-piperidino-methylenmalononitril (<u>24</u>)	I28
I-Aza-3-thia-I-cyan-2-piperidino-I-buten (<u>26</u>)	I29
E und Z N ^I -Cyan-N ² -pentamethylen-I,3-cyclopentadien-carboxamidin (<u>26</u>)	I30
N ^I -Cyan-N ² -pentamethylen(3-dimethylaminomethylen)I,4-cyclopentadien-carboxamidin (<u>27</u>)	I3I
N ^I -Cyan-N ² -pentamethylen[3(I-dimethylamino-I-äthyliden)]I,4-cyclopentadien-carboxamidin (<u>28</u>)	I32
Darstellung des Thalliumsalzes von <u>IOa</u> für die Synthese der Verbindungen <u>30(I)</u> , <u>30(2)</u> und <u>32</u>	I32
(5-Dimethylaminomethylen)I,3-cyclopentadienyl-methylenmalononitril (<u>30(I)</u>) und (3-Dimethylaminomethylen)I,4-cyclopentadienyl-methylenmalononitril (<u>30(2)</u>)	I33
[3-(I-Dimethylamino-I-äthyliden)]I,4-cyclopentadienyl-methylenmalononitril (<u>32</u>)	I35

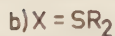
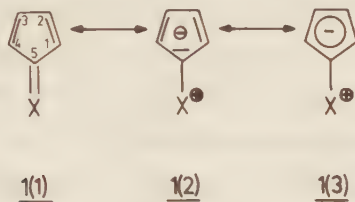
Darstellung von Cyclopentadienylthallium	I35
5-Dimethylaminomethylen-1,3-cyclopentadien (2)	I36
(3-Dimethylaminomethylen) 5(N ^I -cyan-N ² -pentamethylen) amidino 1,4-cyclopentadienyl-thallium-diacetat (39)	I37
N ^I -Cyan-N ² -pentamethylen-3-dimethylaminomethylen-5- jod-1,4-cyclopentadien-1-carboxamidin (40)	I38
Dimethylsulfonium-malononitrilylid (52)	I39
Tetramethylsulfonium-malononitrilylid (53)	I40
Bispiperidinosulfonium-malononitrilylid (54)	I41
1-Dimethylsulfonio-3(piperidino-methylenmalononi- trilo)cyclopentadienid (55)	I42
1-Bispiperidinosulfonio-3(piperidinomethylenmalono- nitrilo)cyclopentadienid (56)	I43
(3-Bispiperidinosulfonio)cyclopentadienido-bispiperi- dinosulfonium-benzotriazol (60a)	I44
(3-Bispiperidinosulfonio)cyclopentadienido-bispiperi- dinosulfonium-tetraphenylborat (60b)	I45
(3-Bispiperidinosulfonio)cyclopentadienido-bispiperi- dinosulfonium-perchlorat (60c)	I46
(3-Pentamethylsulfonio)cyclopentadienido-pentamethy- lensulfonium-perchlorat (67)	I47
(3-Bismorpholino-sulfonio)cyclopentadienido-bismorpho- linosulfonium-perchlorat (63)	I48
[3-Bis(dimethylamino)sulfonio]cyclopentadienido-bis (dimethylamino)sulfonium-perchlorat	I49
(3-Dimethylamino-phenylsulfonio)cyclopentadienido- dimethylamino-phenylsulfonium-perchlorat (65)	I50
(3-Dimethylsulfonio)cyclopentadienido-dimethylsul- fonium-perchlorat (66)	I51
Darstellung von 66 über 43	I52
[2,4-Bis(tetramethylsulfonio)]cyclopentadienido- tetramethylsulfonium-diperchlorat (69)	I53
[2,4-Bis(dimethylsulfonio)]cyclopentadienido-dime- thylsulfonium-diperchlorat (70)	I54
Reaktion von Cyclopentadienylnatrium mit 45a	I55

Reaktion von Cyclopentadienylnatrium mit <u>45d</u>	I55
(3-Dimethylsulfonio)cyclopentadienido-triphenylphosphonium-perchlorat (<u>76b</u>)	I56
(3,4-Bis-dimethylsulfonio)cyclopentadienido-triphenylphosphonium-diperchlorat (<u>77b</u>)	I57
(3-Tetramethylensulfonio)cyclopentadienido-triphenylphosphonium-perchlorat (<u>78</u>)	I58
(3-Bispiperidinosulfonio)cyclopentadienido-triphenylphosphonium-perchlorat (<u>79</u>)	I59
Literaturverzeichnis	I60

Theoretischer Teil

I. Einleitung

Ylide und Fulvene gehören zu den meist untersuchten Derivaten des Cyclopentadiens. Das besondere Interesse gilt bei beiden Verbindungsklassen der Frage, inwieweit der dipolare Charakter I(2) bzw. I(3) oder der Ylencharakter I(1) überwiegt.

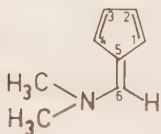


Für Ylide wie Ia und Ib stellten Yoshida und Mitarbeiter ^{1,2)} über die Analyse der UV-Spektren einen Anteil von ca 80 % **dipolarem** Charakter fest, wobei die d-Orbitale des Phosphors bzw. Schwefels die negative Ladung stabilisieren. Allerdings ist hieraus nicht unbedingt auf den aromatischen Charakter des 5-Ringes zu schließen, obwohl die ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Yoshida und Mitarbeitern ³⁾ sowie von Ernstbrunner und Lloyd ⁴⁾ hierfür sprechen. Auch Johnson ⁵⁾ betrachtete das Triphenylderivat von Ia als phosphoriosubstituiertes Cyclopentadienylanion, das schon kein Ylid im eigentlichen Sinne mehr sei. Dagegen zeigen ¹³C-NMR-Untersuchungen von Gray ^{6a,b)}, daß ein hoher Anteil von I(2) im Grundzustand wahrscheinlich ist. Auch die von Ammon, Wheeler und Watts ⁷⁾ durch-

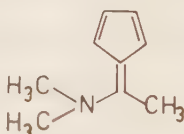
geführte Röntgenstrukturanalyse ergibt für die Bindung C(1) - C(2) einen stärkeren Doppelbindungscharakter als C(2) - C(3).

Fulvene ⁸⁾ in ihrer dipolaren Grenzformel I(2) wären formal als Carbenium-Ylide zu bezeichnen, die naturgemäß aber nicht durch eine Beteiligung von d-Orbitalen stabilisiert werden können. Dementsprechend haben 6,6-Dialkylfulvene fast ausschließlich olefinischen Charakter, was sich durch deutliche Alternanz der Bindungen im Ring zeigt. Auch reagieren diese Fulvene in der für Diene typischen Weise, gehen also Diels-Alder-Reaktionen ein. ⁸⁾

Um eine dipolare Struktur im Sinne von I(2) bzw. I(3) zu stabilisieren, wurden Versuche gemacht, in die 6-Stellung Elektronendonatoren einzuführen. Die ersten Verbindungen dieser Reihe wurden von Meerwein und Mitarbeitern ⁹⁾ synthetisiert. Diese erhielten durch Kondensation von Cyclopentadien und Säureamidacetalen die 6-Amino-

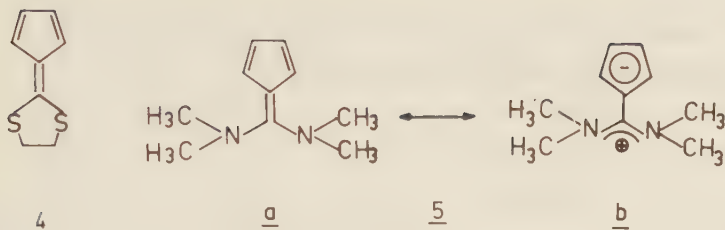


2



3

fulvene 2 und 3. Weitere heterosubstituierte Fulvene wurden u.a. durch die Arbeitskreise von Hafner ¹⁰⁾, Hartke ¹¹⁾ und Gompper ¹²⁾ dargestellt. Alle diese Fulvene weisen ein Dipolmoment auf, das deutlich über dem für 6-Alkylfulvene liegt. So hat das 6,6-Äthylen-dithio-fulven 4 ein Dipolmoment von 3.75 D ^{IIb,c)} das von 6-Dimethylaminofulven 2 beträgt 4.5 D ¹⁰⁾ und für das 6,6-Bis(dimethylamino)fulven 5 wurden 5.4 D ^{II)} gemessen.

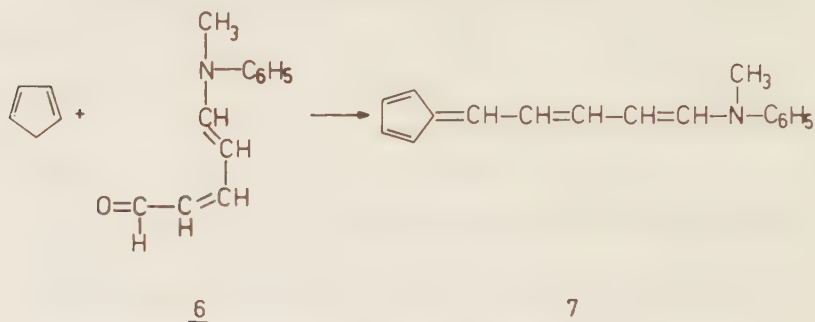


Eine Röntgenstrukturanalyse von 4 zeigt aber, daß das erhöhte Dipolmoment allein noch kein ausreichendes Kriterium für einen Ausgleich der Bindungslängen im Sinne von I(3) ist ^{I3)}. Dagegen konnte für 5 ebenfalls röntgenstrukturanalytisch gezeigt werden, daß hier die Bindungsverhältnisse durch 5b besser wiedergegeben werden als durch die klassische Formulierung 5a ^{I4)}.

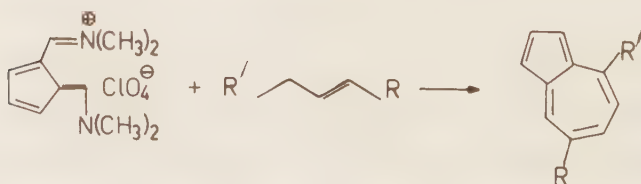
Neben den Röntgenstrukturanalysen wurden auch durch Kernresonanzexperimente Untersuchungen über das Bindungsproblem der Fulvene durchgeführt. Diese Arbeiten und ihre Resultate werden noch an anderer Stelle im Zusammenhang mit Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zu diskutieren sein (siehe Seite 25). Als weitere Anzeichen für den aromatischen Charakter der 6-Aminofulvene wird auch die leichtere Substituierbarkeit der Ringprotonen durch elektrophile Agentien angeführt ^{I0a)}. Allerdings ist dieses Reaktionsverhalten für Aussagen über die Verhältnisse im Grundzustand von begrenztem Wert.

Neben ihrer Bedeutung als eigener Substanzklasse spielen die Fulvene auch eine wichtige Rolle als Ausgangsverbindungen bzw. Zwischenprodukte für den Aufbau anderer nichtbenzoider Systeme wie Azulene, Pentalene und deren Azaanalogue, wie die nachstehenden Bei-

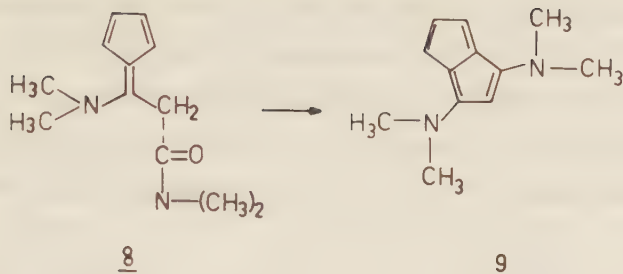
spiele zeigen. So synthetisierte Hafner Azulen aus der Zincke-Ba-
se 6 und Cyclopentadien über das Fulven 7 ¹⁵⁾.



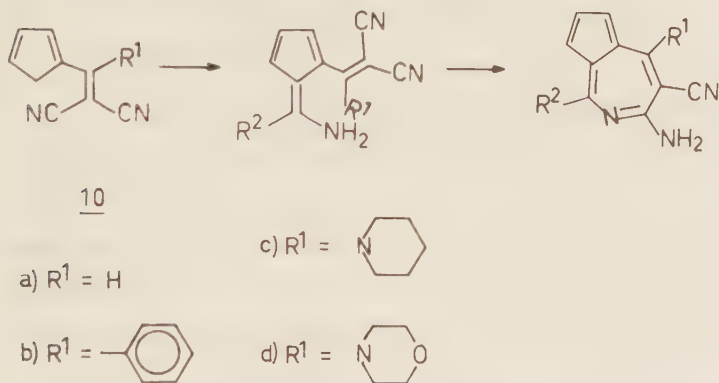
Ebenfalls über Fulvene verlaufen die Synthesen von ringsubstituier-
ten Azulen, die im Arbeitskreis von Jutz durchgeführt wurden ¹⁶⁾.



Auch die Darstellung des 1,3-Bis(dimethylamino)pentalens 9 hat
ein Fulven 8 als Zwischenstufe ¹⁷⁾.



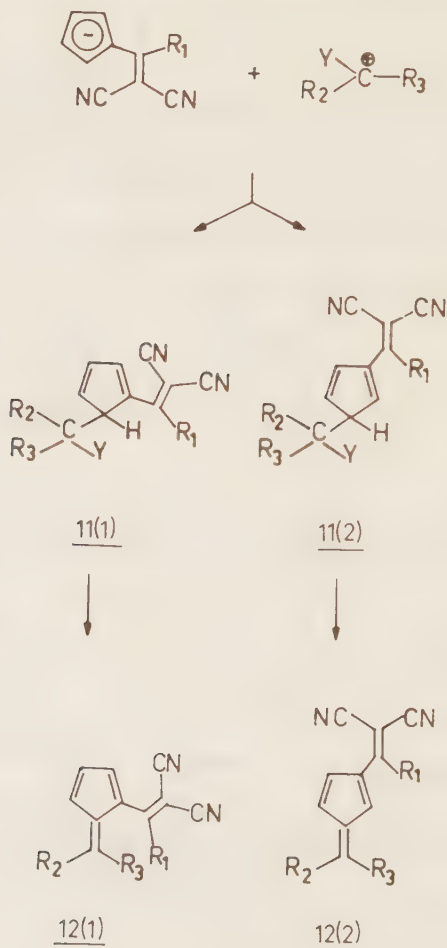
Zunächst versuchten wir aus 1,3-Cyclopentadienyl-methylenmalononitrilen 10 ²²⁾ 6-Aminofulvene ⁺⁾ zu synthetisieren, deren physikalische und chemische Eigenschaften zu untersuchen und zu prüfen, ob solche Fulvene geeignete Ausgangsverbindungen für die Cyclisierung zu Azaazulenen sein können.



Für diesen Ringschluß mußte eine primäre Aminogruppe in 6-Stellung eingeführt werden. Außerdem war erforderlich, daß der Dicyanvinyl-Substituent im Fulven die 1-Position einnimmt. Fulvene mit primärer Aminogruppe sind nach den bisherigen Erfahrungen nicht direkt aus

⁺⁾ Entgegen der IUPAC-Nomenklatur werden im theoretischen Teil alle Verbindungen mit Fulvenstruktur als Fulvene aufgefaßt und so beziffert.

Cyclopentadienen zugänglich. Daher war das erste Ziel, Fulvene zu synthetisieren, die leicht austauschbare Substituenten am C-6 tragen, wie Alkoxy-, Alkylthio- und Dialkylaminogruppen. Für im Ring unsubstituierte Fulvene dieser Art sind in der Literatur zahlreiche Verfahren beschrieben, die häufig von Cyclopentadienylsalzen

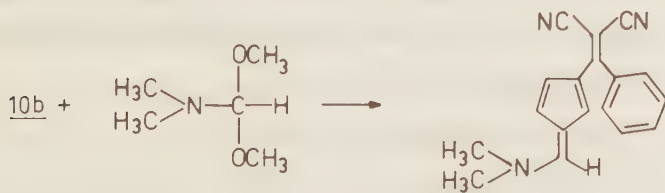


und Carbenium- bzw. Iminiumsalzen ausgehen. Betrachtet man die möglichen Übergangszustände für die Umwandlung der Cyclopentadiene IO in Fulvene, so sollte II(I) wegen seines linear-konjugierten π -Systems II(2) energetisch überlegen sein. Dies dürfte auch für das entsprechende Endprodukt I2(I) im Vergleich zu I2(2) zutreffen. Damit sollte die Bildung von I2(I) bevorzugt sein. Diese Überlegung berücksichtigt allerdings nicht die sterischen Faktoren, die bei räumlich anspruchsvollen Substituenten (R^2 , R^3 , Y) eine planare Einstellung im Übergangszustand sowie im Endprodukt erschweren sollten.

2. Synthesen und Eigenschaften von 6-heterosubstituierten Fulvenen

2.I. Fulvensynthesen mit 1,3-Cyclopentadienyl-phenyl-methylen-malononitril (IOb)

Zunächst versuchten wir, das Cyclopentadien IOb in Fulvene der gewünschten Struktur umzusetzen. Da die Einführung einer Dimethylaminogruppe am einfachsten erschien, wurde IOb mit Dimethylformamid-dimethylacetal (DMFDA⁺⁾ kondensiert. Als günstige Methode erwies es sich, die Suspension von IOb in wenig trockenem Tetrahydrofuran mit dem Acetal zu übergießen. Das Eintreten der Reaktion konnte

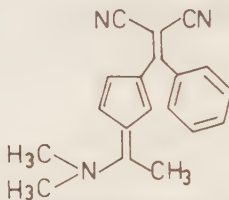


13

^{+) Im folgenden benutzte Abkürzungen.}

durch eine sofortige starke Grünfärbung und eine leichte Erwärmung festgestellt werden. Durch chromatographische Trennung von den blauen Nebenprodukten ließ sich I3 in etwa 65 % Ausbeute isolieren.

Analog wurde IOb im Anschluß daran mit Dimethylacetamid-dimethylacetal (DMADA) umgesetzt. Hierbei konnte ebenfalls nach chromatographischer Trennung I4 in etwa 70 % Ausbeute gewonnen werden.



14

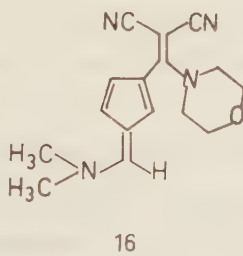
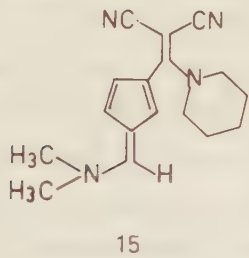
Aus den ^IH-NMR-Spektren ließ sich der Ort der Substitution nicht feststellen, da bei diesen Verbindungen die Phenylprotonen die Resonanzsignale der Protonen des Fulvensystems überlagerten. Daher wurde auch auf die Synthese weiterer Derivate dieser Reihe verzichtet.

2.2. Fulvensynthesen mit 1,3-Cyclopentadienyl-piperidino-methylenmalononitril (IOc) und 1,3-Cyclopentadienyl-morpholino-methylenmalononitril (IOd)

2.2.1. Umsetzung mit Säureamidacetalen

Als weitere Ausgangsverbindungen wählten wir nun die Cyclopentadiene IOc und IO d, da bei den daraus entstehenden Fulvenen keine störenden Signale im Bereich zwischen 5ppm und 8ppm zu er-

warten waren. Sie wurden in der zuvor beschriebenen Weise mit DMFQA kondensiert. Wir erhielten die Verbindungen I5 und I6 in jeweils 70 % Ausbeute. Da das Morpholin-Derivat I6 in den üblichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich war, und spektroskopisch ein ähnliches Bild bot wie I5, wurden die weiteren Umsetzungen nur mit IOc ausgeführt.



Eine andere Methode zur Darstellung von 6-Dimethylaminofulven ist die Kondensation von Cyclopentadienylnatrium mit dem Komplex aus Dimethylformamid und Dimethylsulfat. Hafner und Mitarbeiter ¹⁰⁾ konnten auf diesem Wege die Ausbeute an 2 gegenüber der vorher beschriebenen Darstellungsweise von 30 % auf mehr als 80 % steigern. Für die Synthese von I5 brachte diese Methode jedoch keine Vorteile und wurde daher in anderen Fällen nicht mehr angewendet.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum von I5 zeigt im Bereich von 6.3 ppm bis 7.2 ppm zwei breite Signalgruppen für die drei Protonen des 5-Ringes (siehe Abbildung I). Eine genaue Zuordnung war auf Grund dieses Spektrums nicht möglich. Da bei dem vorliegenden Molekül mehrere temperaturabhängige Prozesse denkbar sind, die das ¹H-NMR-Spektrum beeinflussen können, versuchten wir

durch Variation der Aufnahmetemperatur zu einem interpretierbaren
Signalbild zu gelangen.

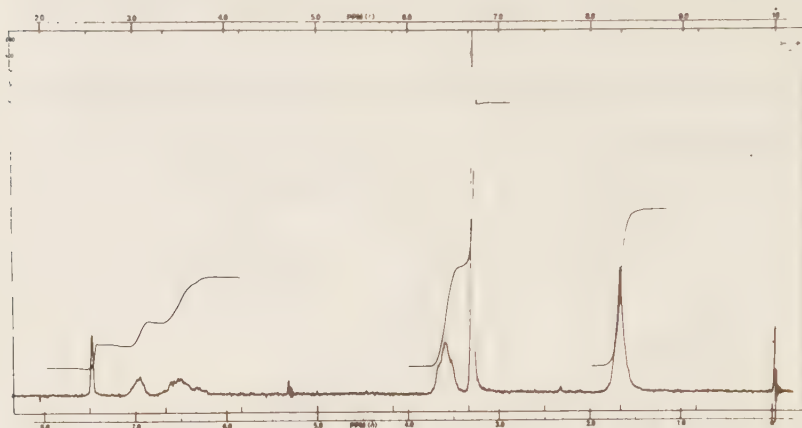


Abb. 1 : ^1H -NMR-Spektrum von 15 bei 40°C ($[\text{D}_2]$ Dichlormethan)

Bei 80°C erhielten wir dann das in Abbildung 2 wiedergegebene
Spektrum, das für die drei Ringprotonen ein ABX-System zeigt
(siehe auch Tabelle I Seite 27).

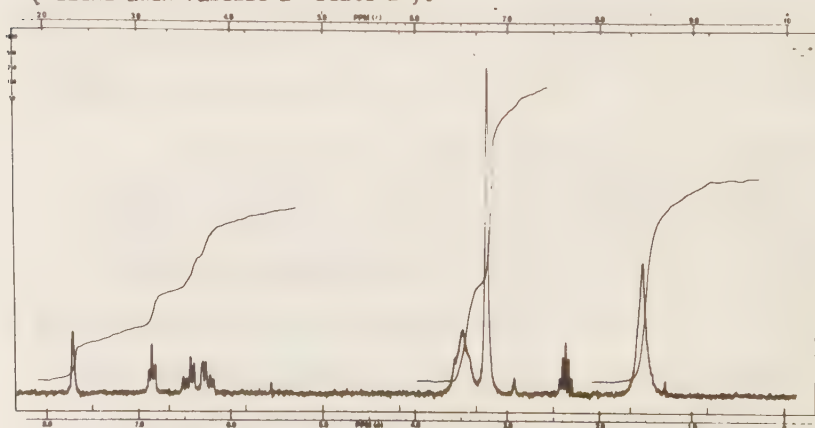


Abb. 2 : ^1H -NMR-Spektrum von 15 bei 80°C ($[\text{D}_6]$ DMSO)

Die Kopplungskonstanten für dieses System lassen den Schluß zu, daß bei den vorstehend beschriebenen Synthesen nur das am C-2 substituierte Fulven entstanden war. (Eine ausführliche Diskussion über die Bestimmung des Substitutionsortes, die zu diesem Zeitpunkt wegen fehlenden Vergleichsmaterials **noch** nicht möglich war, folgt im Zusammenhang auf Seite 25).

Auch bei -20°C wurde ein Spektrum registriert. Hier sieht man zwischen 6.3 ppm und 7.2 ppm drei Multipletts, die als Überlagerung zweier ABX-Systeme gedeutet werden können. Der Vergleich der drei bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektren läßt erkennen, daß vermutlich die Rotation um die semicyclische Doppelbindung b für die beobachteten Effekte verantwortlich ist.

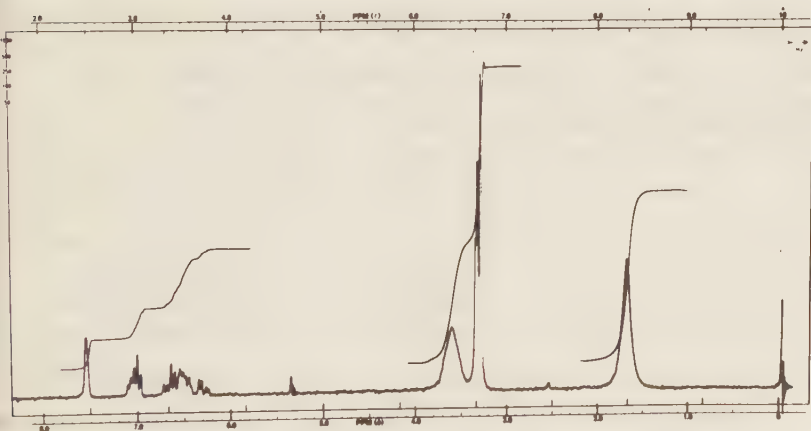
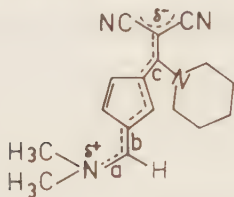


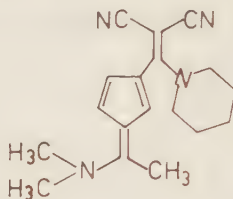
Abb. 3 : ^1H -NMR-Spektrum von 15 bei -20°C ($[\text{D}_2]$ Dichlormethan)

Allerdings war zunächst noch nicht auszuschließen, daß die Rotation um die Bindung c die Temperaturunabhängigkeit der Ringprotonen-Signale **verursachte**. Ein Vergleich mit der entsprechenden

6-Dimethylamino-6-methyl-Verbindung sollte jedoch eine Entscheidung zwischen diesen beiden Alternativen ermöglichen.



15



17

Daher setzten wir 10c wie vorher schon mit DMADA um und isolierten nach Abtrennung der Nebenprodukte 17 in 70 % Ausbeute. Auch hier konnte eine Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums beobachtet werden. Zwar zeigt die Aufnahme bei 40°C ein deutlich interpretierbares ABX-System für die Protonen des 5-Ringes, doch sieht man bei -70°C ein ähnliches Erscheinungsbild, wie es beim Raumtemperatur-Spektrum von 15 auftrat.

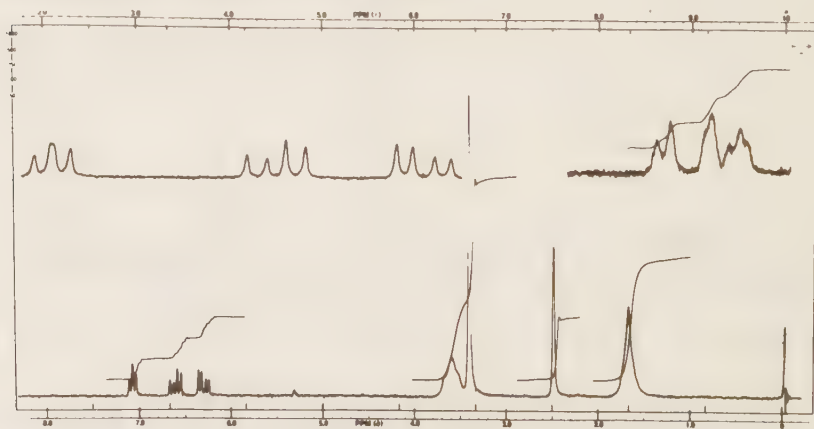


Abb. 4 : ^1H -NMR-Spektrum von 17 bei 40°C

rechts oben : 5-Ringprotonen bei -70°C ($[\text{D}_2]$ Dichlor-methan)

Ein Spektrum mit getrennten Signalen für E- und Z-Form, wie es für I5 bei -20° C erhalten wurde, konnte für I7 nicht aufgenommen werden.

Aus dem Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Fulvene I5 und I7 geht nun eindeutig hervor, daß die Rotation um die semicyclische Doppelbindung C(5) - C(6) der verantwortliche Prozeß für die beobachteten Effekte ist. Bei I7 ist die Drehung um diese Bindung schon bei 40° C schnell im Verhältnis zur NMR-Zeitskala. Dagegen sind für I5 Rotationsgeschwindigkeit und Beobachtungszeit bei dieser Temperatur etwa gleich groß. Erst eine Temperaturerhöhung läßt hier scharfe Signale erkennen, die den gemittelten Resonanzen von E- und Z-Isomeren an dieser Doppelbindung entsprechen. Im Tieftemperspektrum von I5 kann man getrennte Signale für beide Formen finden. Hier ist also die Rotation langsam im Vergleich zur Zeitskala des Gerätes. Bei I7 sind auch bei tieferer Temperatur keine getrennten Signale für E- und Z-Form zu beobachten, d.h. die Rotationsgeschwindigkeit liegt bereits außerhalb der Zeitskala.

Wäre nun die Drehung um die Bindung c der verantwortliche Prozeß, so müßte die Rotationsgeschwindigkeit für I5 im Vergleich zu I7 bei gleicher Temperatur größer sein. Denn durch den Methylsubstituenten wird zwar der Doppelbindungscharakter der semicyclischen Bindung C(5) - C(6) (b) erniedrigt, wie Messungen von Ollis und Mitarbeitern ¹⁸⁾ bei ringsubstituierten Fulvenen zeigen, doch wird dadurch zwangsläufig der Doppelbindungscharakter von c erhöht.

Sowohl bei I5 als auch bei I7 sind außerdem noch die Rotationen um die C(6)-N-Bindung a zu beobachten, deren Energiebarrieren be-

stimmt wurden. Die Werte hierfür und eine ausführliche Diskussion finden sich auf Seite 37. Diese Rotation ist aber ohne Einfluß auf die Signale der Ringprotonen des Fulvensystems, da beide Rotamere identisch sind.

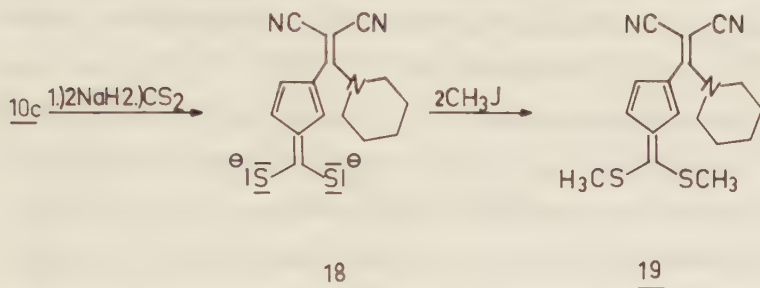
Um weiteres experimentelles Material für eine Aussage über den Substitutionsort zu sammeln, versuchten wir noch andere Fulvene zu synthetisieren, die sich durch die Größe ihrer 6-Substituenten unterschieden und gleichzeitig gute Abgangsgruppen hatten.

2.2.2. Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff

Nach den gescheiterten Versuchen 6-Alkylfulvene zu synthetisieren ^{I9)}, versuchten wir, Methylthiogruppen in 6-Stellung einzuführen. Besondere Reaktivität gegenüber nucleophilen Substituenten war von einem Dithioenol-äther zu erwarten, bei dem wenigstens eine Methylthiogruppe gegen eine primäre Aminogruppe austauschbar sein sollte.

Von den in der Literatur beschriebenen Verfahren ^{I2,20,IIC)} erwies sich die Umsetzung des Natriumsalzes von I0c mit Schwefelkohlenstoff und anschließender Alkylierung als die beste. Hierzu wurde in wasserfreiem Tetrahydrofuran aus Natriumhydrid und I0c das Natrium Salz hergestellt, zu dem dann bei 0°C Schwefelkohlenstoff getropft wurde. Die Methylierung erfolgte ohne Isolierung des Dimercaptids I8 im Anschluß daran. Nach Ausschütteln mit Ammoniumchlorid-Lösung und Aufarbeiten der organischen Phase erhielten wir eine zähe rötliche Masse, die sich auch nach mehrmaliger schichtchromatographischer Reinigung nicht kristallin gewin-

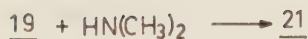
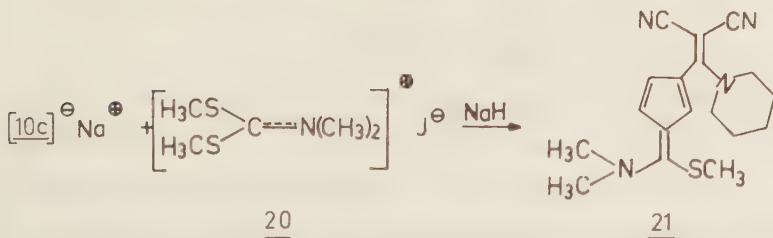
nen ließ und auch keine befriedigenden Analysenergebnisse zeigte.



Das ^1H -NMR-Spektrum (siehe Tabelle I) und die später erfolgte Umsetzung mit Dimethylamin lassen jedoch die Struktur 19 als gesichert erscheinen. Die Substanz ist hygroskopisch und zersetzt sich bei längerem Stehenlassen an der Luft.

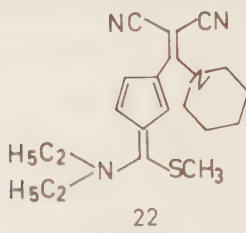
2.2.3. Kondensation mit N,N-Dimethyl-bis(methylthio)methyleniminium-jodid II)

Zur Darstellung der Verbindung 21 setzten wir das Natriumsalz



von 10c in Tetrahydrofuran mit festem 20 um. Nach zweistündigem Kochen unter Rückfluß und Trennung von den Nebenprodukten konnten wir 21 in 65 % Ausbeute als gelbe Kristalle gewinnen.

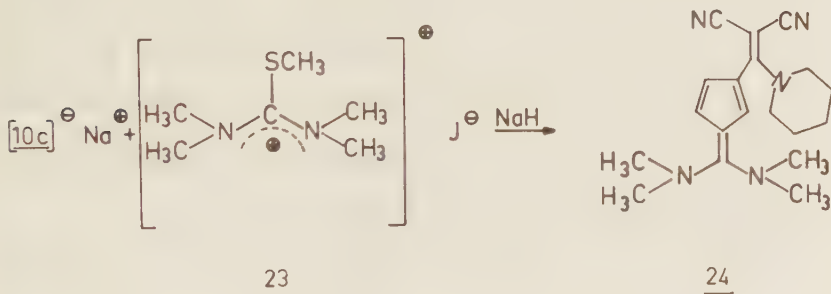
Einen anderen Weg stellte die Umsetzung von 19 mit einer methanolisch-wäßrigen Lösung von Dimethylamin dar. Für diesen Schritt betrug die Ausbeute etwa 50 %. Eine Substitution der zweiten Methylthiogruppe konnte nicht beobachtet werden, vielmehr trat bei einem größeren Überschuß an Dimethylamin-Lösung eine unkontrollierbare Zersetzung von 19 ein. Um zu sehen, welchen Einfluß die Größe des Aminosubstituenten auf spektroskopische und chemische Eigenschaften hat, setzten wir das Natriumsalz von 10c noch mit dem 20 entsprechenden Diäthyliminiumsalz um und erhielten 22 in 70 % Ausbeute.



Bei den Verbindungen 21 und 22 konnten keine temperaturabhängigen Phänomene im ^1H -NMR-Spektrum wie bei 15 und 17 beobachtet werden. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß durch den Einfluß des zweiten Heterosubstituenten die Geschwindigkeit der Rotation um die semicyclische Doppelbindung bereits außerhalb der NMR-Zeitskala liegt.

2.2.4. Umsetzung mit Pentamethylthiuronium-jodid

Das durch Methylierung von Tetramethylthioharnstoff zugängliche Thiuronium-jodid 23 ²¹⁾ setzt sich mit dem Natriumsalz I0c zu dem 6,6-Bis(dimethylamino)fulven 24 um. Die ausgeprägte Ladungsdelokalisierung des Salzes 23 und die dadurch bedingte geringe Elektrophilie verlangen eine wesentlich längere Reaktionszeit als bei den vorigen Synthesen. Außerdem fällt die Ausbeute dieser Reaktion gegenüber denen der anderen deutlich ab. So läßt sich 24 erst nach achtstündigem Kochen in nur 25 % Ausbeute gewinnen.

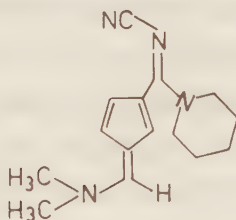


Eine Betrachtung der spektroskopischen Daten der bisher synthetisierten Fulvene zeigt, daß immer der gleiche Substitutionstyp vorliegt. Unabhängig von der Größe der Gruppen in 6-Stellung findet sich der Cyanvinyl-Substituent stets am C-2. Um zu am C-1 substituierten Fulvenen zu kommen, mußte also ein Cyclopentadien gefunden werden, dessen Ringsubstituent räumlich weniger anspruchsvoll ist als der von I0c, aber dennoch alle notwendigen Elemente für eine Cyclisierung zu einem Azulen aufweisen sollte.

Dabei sollte das Z-Isomer für einen elektrophilen Angriff an einem der substituierten Position benachbarten C-Atom genügend Raum bieten. Für ein entstandenes I-substituiertes Fulven müßte nach Modellbetrachtungen eine planare Anordnung des Moleküls möglich sein, wenn nicht sehr große Substituenten wie Dialkylaminogruppen beide 6-Positionen besetzen.

2.3.1. Umsetzung mit Säureamidacetalen

Auch hier wurde zunächst die Kondensation mit DMFDA durchgeführt. In gleicher Weise wie bei I3 und I5 konnte nach chromatographischer Reinigung das Fulven 27 in 60 % Ausbeute isoliert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit wie



27

das von I5. Auch hier sieht man im Tieftemperaturspektrum (-10°C) das Auftreten von E/Z-Isomeren an der semicyclischen Doppelbindung (siehe Abbildung 6). Eine zusätzliche E/Z-Isomerie an der C-N-Doppelbindung läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Protonen des Piperidinrestes bei 3,6 ppm vermuten. Im Hochtemperaturspektrum sieht man aus den Kopplungskonstanten des ABX-Systems, daß auch hier wieder ein am C-2 substituiertes Fulven vorliegt.

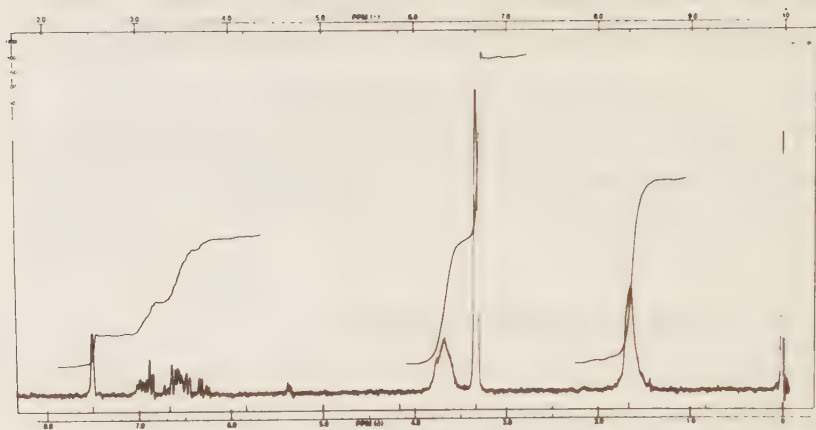
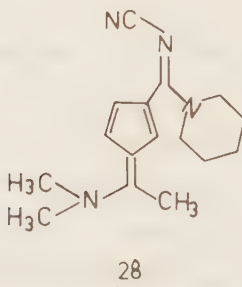


Abb. 6 : ^1H -NMR-Spektrum von 27 bei -10°C ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan)

Im Anschluß wurde 26 dann entsprechend den Cyclopentadienen IOb und IOc mit DMADA umgesetzt und man erhielt 28 in 55 % Ausbeute. Auch hier war bereits das bei 40°C aufgenommene Spektrum wegen der schnellen Rotation um die semicyclische Doppelbindung interpretierbar und ließ erkennen, daß die Struktur 28 zutrifft.



2.4. Fulvensynthesen mit 1,3-Cyclopentadienyl-methylenmalononitril

Eine letzte Möglichkeit, doch noch zu einem am C-I substituierten Fulven zu gelangen, sahen wir darin, das Cyclopentadien IOa einzusetzen. Hier sollten durch den nur geringen Raumbedarf des Protons an der exocyclischen Doppelbindung weder im Übergangszustand noch im Endprodukt wesentliche sterische Wechselwirkungen auftreten. Für ein Fulven mit einem Proton am C-6 ist, wie Modellbetrachtungen zeigen, eine völlig planare Anordnung des Moleküls möglich.

Eine gewisse Schwierigkeit besteht jedoch darin, daß IOa nur sehr schwer monomer zu erhalten ist, da es schon während der Darstellung merklich dimerisiert ²²⁾. Um auch hier zu 6-Dimethylaminofulvenen zu kommen, war die bisher durchgeführte Synthese mit Säureamidacetalen nicht geeignet. Ebenso schien die Verwendung des Natriumsalzes von IOa nicht von Vorteil zu sein, weil dieses während der Herstellung von IOa nur unrein anfällt und schwer zu reinigen ist. Daher versuchten wir die Synthese dieser Fulvene über das Thallium(I)salz von IOa zu erreichen.

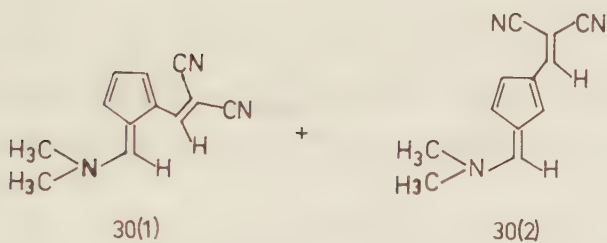
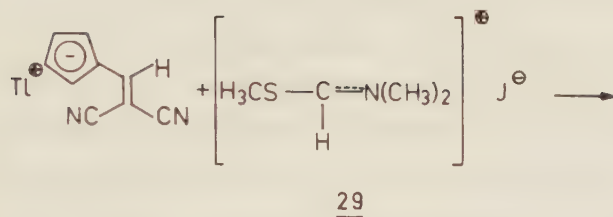
Das Thallium(I)salz des unsubstituierten Cyclopentadiens ist schon seit längerer Zeit bekannt ^{23,24)}, wurde aber nur in wenigen Arbeiten für präparative Zwecke verwendet, bei denen nicht metallorganische Zielsetzungen im Vordergrund standen ^{25,26)}. Dies erscheint erstaunlich, da die Verwendung von Cyclopentadienylthallium neben den Vorteilen, die Thallium(I)salze in anderen Bereichen der präparativen Chemie bieten ²⁷⁾, durch die relativ große Stabilität gegenüber Luftsauerstoff wesentliche Arbeitserleichterungen

bringen sollte. Zur Gewinnung des Thalliumsalzes von 10a wurde die wäßrige Lösung des nach Radau ²²⁾ erhaltenen Natriumsalzes zu einer wäßrigen Lösung von Thallium(I)sulfat getropft. Hierbei fiel sofort das schwerlösliche Thallium(I)salz von 10a aus und wurde nach Abtrennen von der überstehenden Lösung und Auswaschen ohne weitere Reinigungsschritte für die folgenden Synthesen eingesetzt. Das Salz ließ sich nicht umkristallisieren, da kein Lösungsmittel gefunden werden konnte, in dem es genügend löslich ist.

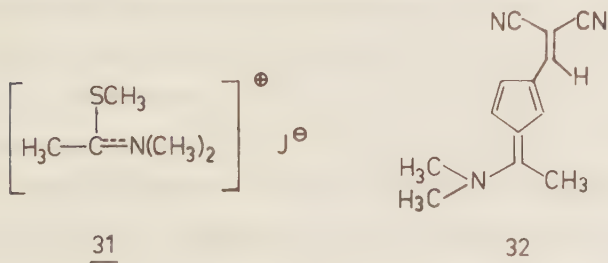
2.4.I Umsetzung mit Methylthio-iminium-iodiden

Zur Kondensation diente das Salz 29, weil hier die Umsetzung durch die Bildung von schwerlöslichem Thallium(I)jodid begünstigt sein sollte. Es erwies sich als günstig, das Thallium(I)salz von 10a in 1,2-Dichloräthan zu suspendieren, mit festem 29 zu versetzen und das entstehende Methanthiol durch Erhitzen und Durchleiten von Stickstoff zu entfernen. Nach Abtrennen des ausgefallenen Thallium(I)jodids und Aufarbeiten der Lösung fiel 30 als Gemisch der Isomeren 30(I) und 30(2) an. Die präparative Trennung gelang schichtchromatographisch auf Kieselgel mit Cyclohexan/Aceton (8:5) als Fließmittel, wobei 30(I) den etwas höheren R_F -Wert hatte. Das Verhältnis der beiden Isomeren beträgt etwa 1:1.

Beide Verbindungen zeigen ein schon bei Raumtemperatur interpretierbares $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, aus deren Kopplungskonstanten die hier getroffene Zuordnung eindeutig hervorgeht, wie die Diskussion auf Seite 25 noch zeigen wird.



Im Anschluß daran wurde unter den gleichen Bedingungen wie vorstehend beschrieben das Thalliumsalz von 10a mit dem (I-N,N-Dimethyl-I-methylthio-I-äthyliden)iminium-jodid 31 kondensiert. Durch den Einfluß der größeren Methylgruppe entsteht fast ausschließlich das am C-2 substituierte Fulven 32. Das Vorhandensein eines weiteren Isomeren ließ sich nur durch einen kleinen Fleck auf der DC-Platte vermuten. Die Isolierung eines 30(I) entsprechenden 6-Methylfulvens gelang nicht.



Um auszuschließen, daß das Entstehen des am C-I substituierten Fulvens auf spezifische Effekte des Thalliumsalzes zurückzuführen ist, synthetisierten wir auch die Verbindungen 15 und 27 über die Thalliumsalze, ohne daß sich aber Anzeichen für das Auftreten eines zweiten Isomeren ergaben. Für die Darstellung des im Ring unsubstituierten 6-Dimethylaminofulvens 2 erwies sich diese Methode als echte Alternative zu den Synthesen nach Hafner ¹⁰⁾ und Hartke ¹¹⁾, die für die Darstellung von 6-Aminofulvenen von dem außerordentlich hydrolyse- und sauerstoffempfindlichen Cyclopentadienyl-natrium ausgehen und entsprechend großen Aufwand verlangen. Dagegen läßt sich die Reaktion mit dem Thalliumsalz ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen im Reagenzglas durchführen. Dazu wird Cyclopentadienylthallium in Dichlormethan suspendiert und mit festem 29 versetzt. Die Reaktion ist nach wenigen Minuten beendet und 2 kann nach Abtrennen des ausgefallenen Thalliumjodides und Eindampfen des Lösungsmittels spektroskopisch rein gewonnen werden. Ein zusätzlicher Vorteil besteht darin, daß Cyclopentadienylthallium leicht herzustellen und gut lagerungsfähig ist. ⁺⁾

Leider verliefen Cyclisierungsversuche zum Azaazulen mit 30(I) in flüssigem Ammoniak erfolglos. Bei der Umsetzung sollte zunächst die tertiäre Aminogruppe gegen die primäre ausgetauscht werden, und diese sollte dann elektrophil am Nitrilkohlenstoff angreifen.

⁺⁾ Die Lagerungsfähigkeit ist nach unseren Erfahrungen stark von der Darstellungsweise abhängig. Während nach den Vorschriften von Meister ²³⁾ hergestelltes Cyclopentadienylthallium sich nach einigen Tagen an der Luft dunkel färbt, scheint aus Cyclopentadien und Thalliumäthanolat hergestelltes Material auch nach Monaten keine Veränderung zu zeigen.

Bei der Reaktion konnte aber nur Ausgangsmaterial isoliert werden. Zudem zeigte sich bei den Messungen der Rotationsbarriere (siehe Seite 35), daß die C(6)-N-Bindung in 30(I) einen besonders hohen Doppelbindungsanteil zeigt und somit die Elektrophilie des Aminstickstoffs stark herabgesetzt wird. Die Anwesenheit von Substituenten an der exocyclischen Doppelbindung, die den Elektronen- zug der Dicyanvinylsubstituenten abschwächt, wie in I5, führte allerdings wie wir oben gesehen haben, nicht zum Fulven mit dem gewünschten Substitutionsmuster. Daher scheint keine Möglichkeit zu bestehen, auf dem hier diskutierten Wege Azaazulene zu erhalten.

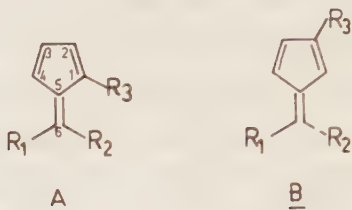
Dagegen führten Versuche zum Erfolg, weitere Cyclopentadienderivate, die sonst nur schwer oder gar nicht zugänglich sind, über Cyclopentadienylthallium zu synthetisieren. Über diese Untersuchungen wird in dieser Arbeit an späterer Stelle berichtet (siehe Seite 75).

2.5. Spektroskopische Untersuchungen

2.5.1. ¹H-NMR-Spektren

Für die Festlegung des Substitutionsmusters bei ringsubstituierten Fulvenen sollten neben den Werten für die chemische Verschiebung der Ringprotonen die Größen der auftretenden H,H-Kopplungskonstanten entscheidende Informationen geben können. Vergleicht man beide Möglichkeiten der Substitution A und B miteinander, so ist in beiden Fällen ein ABX-System für die Ringprotonen zu erwarten, wobei im Falle A zwei vicinale Kopplungskonstanten $^3J_{23}$ und $^3J_{34}$ neben der Konstanten für die allylische Kopplung $^4J_{24}$ auf-

treten. Im Fall B kommen neben der einzigen vicinalen Kopplungs-

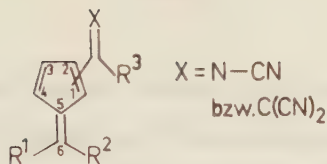


konstanten $^3J_{34}$, zwei Fernkopplungen mit $^4J_{13}$ und $^4J_{14}$ vor. Da bei den Typen das Vorhandensein von $^3J_{34}$ gemeinsam ist, sollten den Werten der anderen Konstanten die größte Aussagekraft zukommen. Vergleicht man aber die in der Literatur angegebenen Daten hierfür, so stellt man bei im Ring unsubstituierten Fulvenen eine weitgehende Ähnlichkeit dieser Werte fest. So findet man für J_{13} 1,3 - 2,0 Hz, für J_{14} 2,0 - 2,4 Hz und für J_{23} 1,8 - 2,4 Hz, während für J_{34} ein Bereich von 5,0 - 5,45 Hz angegeben ist ⁸⁾. Eine Entscheidung über den Substitutionsort ist auf Grund dieser sehr ähnlichen Kopplungskonstanten nur schwer möglich.

Für das 6-Dimethylaminofulven 2, das für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Fulvene als Grundkörper betrachtet werden dürfte, haben verschiedene Arbeitskreise die $^1\text{H-NMR}$ -Parameter untersucht. So fanden Mannschreck und Kölle ²⁸⁾ für die Kopplungskonstanten und chemische Verschiebung folgende Werte :

J_{12} 4.58 Hz, J_{23} 2.48 Hz, J_{34} 4.55 Hz, J_{13} 1.90 Hz,
 J_{14} 2.10 Hz, J_{24} 1.38 Hz
 δ (1-H) 6.49 ppm δ (2-H) 6.34 ppm δ (3-H) 6.11 ppm
 δ (4-H) 6.28 ppm δ (6-H) 7.28 ppm

Diese Ergebnisse stimmen mit denen von von Philipsborn, Neuenschwan-



Verb.	1-H	3-H	4-H	R ^I	R ²	R ³	J _{I3}	J _{I4}	J ₃₄
+) <u>15</u> (80°C)	6.92(t)	6.27(q)	6.43(q)	3.3(s)	7.55(bs)	3.60(m) 1.73(m)	2.0	2.2	5.0
<u>17</u>	7.10(t)	6.25(q)	6.55(q)	3.43(s)	2.50(s)	3.60(m) 1.73(m)	2.0	2.5	5.0
<u>19</u>	7.10(t)	6.34(q)	6.68(q)	2.66(s)	2.66(s)	3.60(m) 1.72(m)	2.3	2.5	4.9
<u>21</u>	7.00(t)	6.26(q)	6.43(q)	3.61(s)	2.63(s)	3.75(m) 1.75(m)	2.2	2.5	4.9
<u>22</u>	6.95(t)	6.25(q)	6.45(q)	3.90(q) 1.37(t)	2.53(s)	3.77(m) 1.75(m)	2.0	2.4	4.9
<u>24</u>	7.00(t)	6.24(d)	6.24(d)	3.13(s)	3.13(s)	3.67(m) 1.72(m)	2.4	2.4	-
+) <u>27</u> (100°C)	6.88(t)	6.33(q)	6.58(q)	3.28(s)	7.45(bs)	3.63(m) 1.65(m)	2.0	2.6	5.0
<u>28</u>	7.01(t)	6.3 (q)	6.61(q)	3.40(s)	2.50(s)	3.66(m) 1.64(m)	2.2	2.5	5.2
+) <u>30(2)</u>	7.21(t)	6.63(q)	6.80(q)	3.36(s) 3.46(s)	7.80(bs)	8.1(bs)	2.0	2.5	5.0
<u>32</u>	7.23(t)	6.60(q)	6.83(q)	3.41(s)	2.48(m)	7.45(m)	2.2	2.2	5.2
	2-H	3-H	4-H				J ₂₃	J ₂₄	J ₃₄
+) <u>30(I)</u>	7.67(q)	6.67(t)	7.21(q)	3.41(s) 3.57(s)	8.46(bs)	8.16(m)	4.2	1.2	4.4

Tabelle I : ¹H-NMR-Spektren ([D₂] Dichlormethan bzw. [D₆] DMSO +))
 Chemische Verschiebung in ppm (δ -Skala) [s=Singulett, d=Dub=lett, t=Triplet, q=Quartett, bs=breites Singulett
 Kopplungskonstanten in Hz.]

der et al. ²⁹⁾ überein. Deutlich ist erkennbar, daß I-H wie bei anderen 6-substituierten Fulvenen am stärksten zu tiefem Feld verschoben ist, was von diesen Autoren auf Anisotropie-Effekte des 6-Substituenten und die durch ihn bewirkte van-der-Waals-Entschirmung zurückgeführt wird. Weiterhin kann man gegenüber 6-Alkylfulvenen eine leichte Annäherung der beiden vicinalen Kopplungskonstanten J_{23} und J_{34} beobachten. Bei 6-Alkylfulvenen betragen die Werte für J_{34} über 5 Hz, während sie für J_{23} an der unteren Grenze des oben angegebenen Bereiches liegen. Bei den in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Verbindungen zeigen die Ringprotonen in den meisten Fällen einschließlich 30(2) ein ABX-System mit Kopplungskonstanten J_{AB} 4.8 - 5.2 Hz, J_{AX} 2.0 - 2.4 Hz und J_{BX} 2.2 - 2.5 Hz. Abweichend hiervon betragen die Kopplungskonstanten

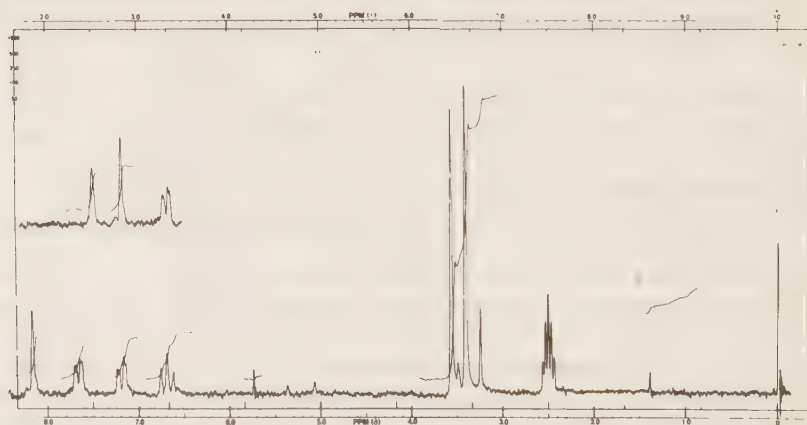


Abb. 7 : ¹H-NMR-Spektrum von 30(I) ([D₆] DMSO)

für 30(I) J_{AB} 1.2 Hz, J_{AX} 4.2 Hz und J_{BX} 4.4 Hz. Geht man davon aus, daß die Konstanten mit Werten über 4 Hz zu vicinalen Kopplungen gehören, so erkennt man, daß es sich im ersten Fall um C-2 substituierte Fulvene handelt, während 30(I) die Dicyanvinylgruppe am C-I trägt. Für die chemische Verschiebung gilt dann für die erste Gruppe $\delta(1-H) > \delta(4-H) > \delta(3-H)$ und für 30(I) $\delta(2-H) > \delta(4-H) > \delta(3-H)$. Die wesentlichen Veränderungen der Kopplungskonstanten gegenüber dem Grundkörper 2 sei am Beispiel der Verbindungen 30(I) und 30(2) erläutert. (Vergleiche auch Abbildung 7 und 8)

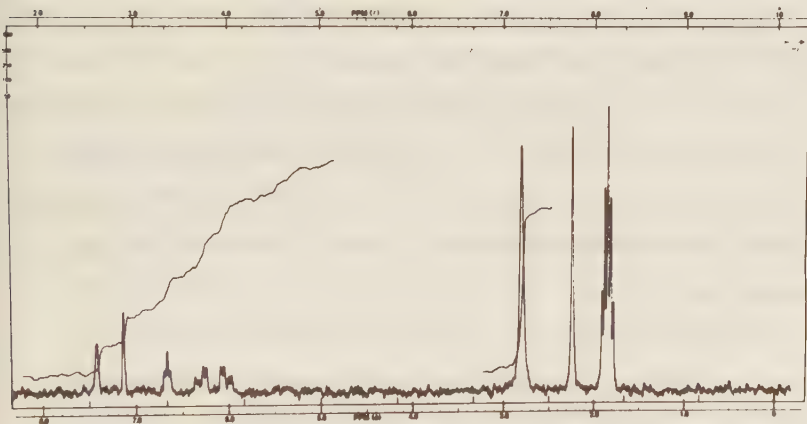
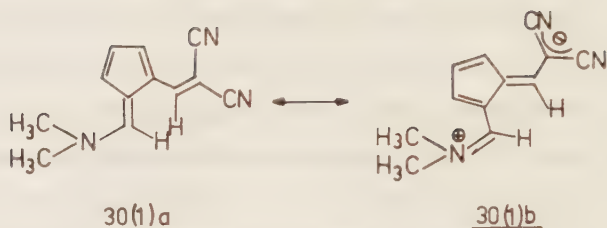
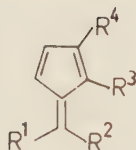


Abb. 8 : ^1H -NMR-Spektrum von 30(2) (D_6 DMSO)

Ein hoher dipolarer Anteil 30(I)b am Grundzustand von 30(I) bewirkt einen Ausgleich der Bindungslängen von C(3) - C(4) und C(2) - C(3). Da ein linearer Zusammenhang zwischen der Größe der vicinalen Kopplungskonstanten und der C-C-Bindungslänge besteht ³⁴⁾, werden auch die Werte für J_{34} und J_{23} angeglichen. Mannschreck und



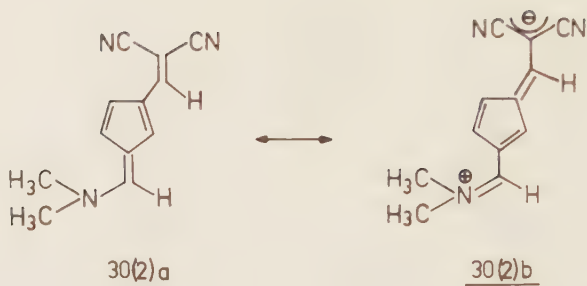
Kölle ²⁸⁾ führen die Ähnlichkeit der vicinalen Kopplungskonstanten beim 6-Dimethylamino-I-formyl-fulven (Tabelle 2 III) auf die gleiche Ursache zurück, und eine für dieses Molekül von Ammon und Plastas ³⁵⁾ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß die entsprechenden Bindungslängen tatsächlich angenähert sind. Ein Vergleich mit den übrigen in Tabelle 2 aufgeführten I-substituierten Fulvenen läßt erkennen, daß immer dann, wenn der dipolare Charakter durch einen starken Elektronendonator am C-6 am Grundzustand groß sein sollte, die vicinalen Kopplungskonstanten angeglichen sind. Beim 6,6-Diphenyl-I-formylfulven (III) dürfte dieser Anteil gering sein, da hier die positive Ladung am C-6 durch die Phenylgruppen weniger gut stabilisiert wird als durch die Aminogruppen bzw. bei IV durch das Cyclopropenylsystem. Bei den monohalogenierten Fulvenen VIII und IX mit dem nur induktiv wirkenden Halogen sind 30(I)b entsprechende Grenzformeln nicht möglich, daher zeigen diese Verbindungen auch nicht den Effekt der angenäherten Kopplungskonstanten, letztere unterscheiden sich in ihrer Größe kaum von im Ring unsubstituierten Fulvenen.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	J ₁₃	J ₁₄	J ₂₃	J ₂₄	J ₃₄	Lit.
I	N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	2,0	2,6	—	—	4,8	(28)
II	N(CH ₃) ₂	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	H	—	—	3,1	1,5	4,5	(60)
III	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	H	—	—	2,51	—	5,05	(30)
IV	C ₃ H ₇  C ₃ H ₇		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	H	—	—	3,25	1,87	4,21	(30)
V	NH ₂	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	H	—	—	3,9	—	3,9	(33)
VI	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	CN	2,0	2,0	—	—	4,4	(31)
VII	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	2,0	2,4	—	—	4,4	(31)
VIII	N(CH ₃) ₂	H	Cl	H	—	—	2,9	1,8	5,3	(32)
IX	N(CH ₃) ₂	H	Br	H	—	—	2,5	1,9	5,1	(32)

Tabelle 2 : H,H-Kopplungskonstanten ringsubstituierter Fulvene

Anders liegen die Verhältnisse bei 30(2). Auch hier dürfte der Anteil von 30(2)b von Bedeutung sein, wie noch bei der Diskussion der C(6)-N-Rotationsbarriere gezeigt wird. In beiden Grenzformeln erscheint C(3) - C(4) jedoch als Doppelbindung. Daher liegt der Wert von J₃₄ noch über dem für das 6-Dimethylaminofulven 2, bei dem ja die Bindungsordnung von C(3) - C(4) durch einen leichten Bindungslängenausgleich über den gesamten 5-Ring herabgesetzt wird ³⁵⁾.



Die für 30(2) ermittelten Werte stimmen ebenso wie die der anderen als 2-substituierte angesehenen Verbindungen mit den in der Tabelle 2 aufgeführten Daten überein. Allerdings weichen die J_{34} -Werte der 6,6-Bis(dimethylamino)fulvene VI und VII von denen der übrigen

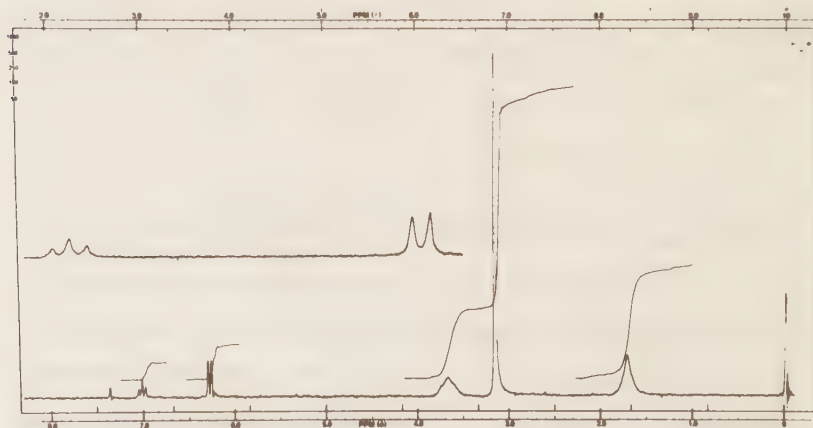


Abb. 9 : ^1H -NMR-Spektrum von 24 (CDCl_3)

ab, was auf den besonders ausgeprägten Elektronendonator-Effekt

zweier Dimethylaminogruppen in 6-Stellung zurückgeführt werden kann. Bei der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Bis(dimethylamino)-Verbindung 24 fällt noch besonders auf, daß das für 2-substituierte Fulvene übliche ABX-System durch die Isochronie der Resonanzsignale von 3-H und 4-H und die Gleichheit der allylischen Kopplungskonstanten in ein System übergeht, dessen Signalmuster einem A_2X -Typ entspricht (siehe Abbildung 9).

Der Substitutionsort im Ring dürfte damit auf Grund der vorstehenden Diskussion eindeutig geklärt sein. Man erkennt, daß Substituenten mit -M-Effekt entscheidenden Einfluß auf die Bindungsverhältnisse und damit auf die H,H-Kopplungen im Fulvenring ausüben. Sitzt ein solcher Substituent am C-I, so wird der Doppelbindungscharakter von C(3) - C(4) herab- und der von C(2) - C(3) heraufgesetzt. In 2-Stellung dagegen bewirkt er eine Erhöhung des Doppelbindungscharakters von C(3) - C(4) im Vergleich zu im Ring unsubstituierten Fulvenen. Ein Einfluß von Substituenten mit -I-Effekt auf die Kopplungskonstanten ist demgegenüber nicht feststellbar, wie ein Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Fulvene mit den monohalogenierten Fulvenen VIII und IX zeigt.

Die verschieden starken elektronenziehenden Eigenschaften der einzelnen Ringsubstituenten kommen besonders in der chemischen Verschiebung von 6-H zum Ausdruck, das bei 30(2) um etwa 0.6 ppm gegenüber der im Ring unsubstituierten Verbindung bei tieferem Feld erscheint. Die Werte für 15 und 27 liegen dazwischen (siehe Tabelle I). Deutliche Einflüsse der Ringsubstituenten auf die Ver-

schiebung der übrigen Protonen, die nicht unmittelbar zum Fulvensystem gehören, sind nicht feststellbar.

Neben den bereits diskutierten Kopplungskonstanten sollten auch weitere Fernkopplungen zu beobachten sein. So ermittelten Mannschreck und Kölle beim 6-Dimethylaminofulven (2) für das 6-H folgende Werte ²⁸⁾ :

$$^4J_{46} \quad 0.45 \text{ Hz} \quad ^4J_{16} \quad 0.00 \text{ Hz} \quad ^5J_{36} \quad 0.85 \text{ Hz} \quad ^5J_{26} \quad 0.00 \text{ Hz}$$

In den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen war keine dieser Kopplungen zu beobachten. Ein Grund hierfür dürfte die schnelle

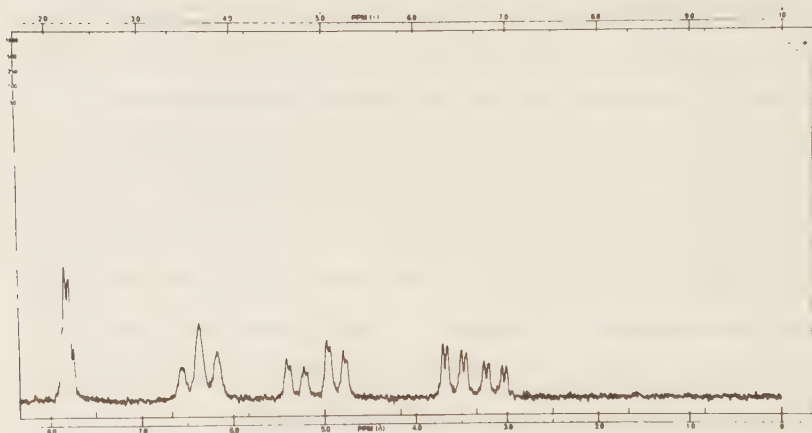


Abb. 10 : ^1H -NMR-Spektrum der Ringprotonen von 32 ($[\text{D}_2]$ Dichloromethan) (gedehnt auf 100 Hz)

Rotation um die semicyclische Doppelbindung C(5) - C(6) sein. Dadurch sind immer nur gemittelte Werte zu erwarten, deren Größe im Bereich der natürlichen Linienbreite liegt. Bei der Verbindung 32 dagegen konnten Kopplungen des Protons an der exocyclischen Dicyan-

vinyl-Doppelbindung mit den Ringprotonen festgestellt werden, und zwar betragen die Werte für die Kopplung mit 3-H 0.8 Hz und mit 4-H 0.6 Hz (siehe Abbildung 10). Eine Kopplung mit 1-H war nicht meßbar. Geht man von der Beobachtung von Mannschreck und Kölle aus, daß Fernkopplungen nur bei all-trans Anordnung der Partner meßbar sind, so lassen sich für 32 ein hoher dipolarer Anteil und die angegebene Konformation vermuten.

2.5.2. Bestimmung der Rotationsbarriere für die C(6)-N-Bindung

Bei den im Verlauf dieser Arbeit untersuchten Fulvenen sind, wie bereits mehrfach erwähnt, dynamische Prozesse für die ^1H -NMR-Spektren von Bedeutung. An dieser Stelle sollen die Rotationsbarrieren für die C(6)-N-Bindung diskutiert werden. Die Höhe dieser Rotationsbehinderung wurde bei verschiedenen Fulvenen von mehreren Arbeitskreisen untersucht ^{18,36,37}) und kann neben der Größe der Kopplungskonstanten als Maß für den Anteil dipolarer Strukturen am Grundzustand der Verbindung gelten. Größere Aussagekraft käme noch der Energieschwelle für die Rotation an der semicyclischen Doppelbindung zu, doch ist ihre Bestimmung experimentell nur ungenau durchführbar, da geeignete Protonensignale fehlen. So erscheint die Methode für im Ring unsubstituierte Fulvene nach Ollis ¹⁸), über partiell deuterierte Fulvene wenig präzise. Im folgenden wird daher nur die Rotationsbarriere für die C(6)-N-Bindung bestimmt. Für die Ermittlung der vollständigen Aktivierungsparameter ist eine über einen weiten Temperaturbereich durchgeführte Analyse der Linienform die genaueste Methode. Da aber die Signale

der Dimethylaminogruppe in manchen Temperaturbereichen bei den Verbindungen mit Piperidinrest von dessen Signalen überlagert werden, ist eine solche Analyse in diesen Fällen nicht möglich. Deshalb beschränkten wir uns auf die Bestimmung der G -Werte für die Koaleszenztemperatur, die wir über die Auswertung der Eyring-Gleichung mit folgender Näherung ³⁸⁾ vornahmen :

$$\Delta G^\ddagger = 4.57 T [10.32 - \log (k/T)] [\text{cal/Mol}]$$

$$k = \pi \delta \nu / \sqrt{2}$$

T = absolute Temperatur [K],

$\delta \nu$ = Linienabstand [Hz]

bei langsamem Austausch

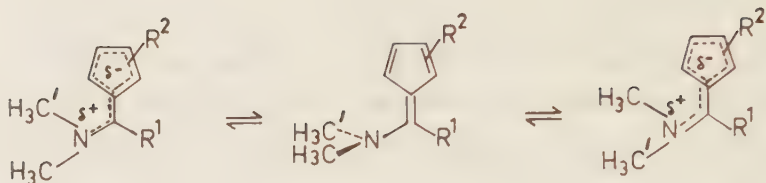
Hierbei ist für die Diskussion zu berücksichtigen, daß die zu ermittelnden G -Werte noch temperaturabhängig sind und ein Vergleich bei weit auseinanderliegenden Koaleszenztemperaturen nur halbquantitativ die verschiedenen Effekte beschreiben kann. In Tabelle 3 sind die gemessenen $\Delta G^\ddagger$ -Werte aufgeführt. An diesen Ergebnissen lassen sich die folgenden Effekte erkennen :

I) Die Substitution des Wasserstoffs am C-6 durch eine Methylgruppe senkt die Energiebarriere um ca 2.0 - 2.5 Kcal/mol. Das steht im Einklang mit den Messungen an den entsprechenden im Ring unsubstituierten Fulvenen 2 und 3 . Der Einfluß der Methylgruppe dürfte sowohl sterischer als auch elektronischer Natur sein ¹⁸⁾. Einmal wird der Grundzustand durch die im Verhältnis zum Wasserstoff große Methylgruppe energetisch erhöht, während durch Hyperkonjugation der Übergangszustand zusätzlich stabilisiert werden sollte ¹⁸⁾.

Verb.	ν/Hz	$T_{\text{coal}}/^\circ\text{K} \pm 2$	$\Delta\zeta^\ddagger/\text{Kcal/mol}$	Lösungs- mittel
<u>13</u>	6.0	383	20.6 ± 0.2	D ₆ DMSO
<u>15</u>	6.5	342	18.3 ± 0.2	D ₆ DMSO
<u>15</u>	6.0	305	16.3 ± 0.2	CD ₂ Cl ₂
<u>17</u>	13.0	273	14.1 ± 0.2	CD ₂ Cl ₂
<u>27</u>	5.5	321	17.2 ± 0.2	D ₆ DMSO
<u>28</u>	13.5	258	13.3 ± 0.2	CD ₂ Cl ₂
<u>30(1)</u>	19.0	352	18.1 ± 0.2	D ₆ DMSO
<u>30(2)</u>	5.0	380	20.6 ± 0.2	D ₆ DMSO
<u>32</u>	7.5	332	17.6 ± 0.2	D ₆ DMSO
<u>2</u>			13.5 ± 0.2 ¹⁸⁾ (273K)	CDCl ₃ /C ₆ F ₆ (1:3)
<u>3</u>			10.7 ± 0.2 ¹⁸⁾ (218K)	CDCl ₃

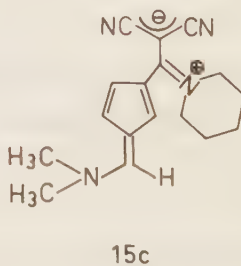
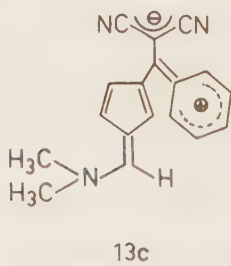
Tabelle 3 : $\Delta G^\ddagger (T_{\text{coal}})$ -Werte für Rotation um C(6)-N-Bindung

+) Bestimmt über Linienabstand von Methanol bzw. Aethylenglykol ⁸⁵⁾



Für die Fulvene 2I und 24, die in 6-Stellung einen zweiten Heterosubstituenten tragen, konnten keine Rotationsbehinderungen gemessen werden, da die Methylsignale nicht aufspalten. Das könnte einerseits darauf zurückgeführt werden, daß die Rotation bereits außerhalb der Zeitskala liegt, und bzw. oder zum anderen darauf, daß die chemisch verschiedenen Methylgruppen isochron sind. Der Versuch, eine eventuelle Entartung der Resonanzen durch Zusatz von Toluol aufzuheben, führte nicht zum Erfolg.

2) Der Einfluß des Ringsubstituenten wird im Ansteigen der Rotationsbarrieren mit steigendem Elektronenzug des Substituenten deutlich. Vergleicht man die Werte von I3 und I5 mit dem von 30(I), so sieht man, daß der Phenylring den -M-Effekt der beiden Nitrilgruppen nicht mindern kann und somit der Einfluß einer Grenzformel



I3c vernachlässigbar klein ist, während der Anteil von I5c in der Erniedrigung der Rotationsbarriere seinen Ausdruck findet.

3) Die Stellung der Ringsubstituenten ist ebenfalls von Bedeutung. Der Vergleich der beiden Stellungsisomeren Fulvene 30(1) und 30(2) läßt erkennen, daß der elektronenziehende Effekt der Dicyanvinylgruppe bei der am C-1 substituierten Verbindung teilweise durch die mögliche sterische Wechselwirkung mit den Gruppen am C-6 aufgehoben wird. Durch diese sterische Wechselwirkung wird ähnlich wie durch eine zweite größere Gruppe am C-6 der Grundzustand energetisch erhöht.

4) Die Bedeutung des Lösungsmittels wird durch die $\Delta G^\ddagger$ -Werte für die Verbindungen 15 und 32 deutlich, die sowohl in Dimethylsulfoxid als auch in Dichlormethan ermittelt wurden. Hierbei ist zu erkennen, daß das polarere Dimethylsulfoxid den polaren Grundzustand besser solvatisieren und damit stabilisieren kann als den weniger polaren Übergangszustand, in dem die Dimethylaminogruppe aus der Konjugationsebene herausgedreht ist (vergleiche Formeln Seite 38). Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Ollis¹⁸⁾, der für die Rotation um die C(5) - C(6)-Bindung, bei der die Polarität des Übergangszustandes größer als die des Grundzustandes ist, den umgekehrten Effekt feststellen konnte.

2.5.3. IR-Spektren

Fulvene zeigen in mehreren Bereichen des Spektrums charakteristische Absorptionen³⁹⁾. Ein Hauptmerkmal ist eine sehr intensive Bande in der Region um 1600 cm^{-1} . Sie wird im allgemeinen auf die

mit dem π -System des 5-Ringes gekoppelte Schwingung der semicyclischen Doppelbindung zurückgeführt. Fulven selbst zeigt diese Bande bei 1642 cm^{-1} , während sie bei Alkylsubstitution nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Diese Verschiebung ist bei 6-heterosubstituierten Fulvenen besonders stark ausgeprägt. So finden sich die Banden für 6,6-Bis(dimethylamino)fulven zwischen 1520 cm^{-1} und 1565 cm^{-1} , was einmal darauf zurückgeführt wird, daß Substitution die Doppelbindung verdrillt und zum anderen Elektronendonatoreffekte der Heteroatome sie stärker polarisieren. Beide Faktoren zielen also auf eine Erniedrigung der Bindungsordnung für C(5) - C(6) hin. Unklar ist noch, warum das 6-Dimethylaminofulven 2 keine Verschiebung dieser Art zeigt. Wie man aus der Tabelle 4 sieht, besitzen auch die hier untersuchten 6-Dimethylaminofulvene ohne Zweitsubstituenten am C-6 intensive Banden zwischen 1625 cm^{-1} und 1645 cm^{-1} (vergleiche 15, 28, 30(1), 30(2)). Ein Zweitsubstituent hat hier den gleichen Effekt wie bei den im Ring unsubstituierten Beispielen, wobei allerdings eine Differenzierung nach Größe bzw. Elektronendonatorfähigkeiten dieser Substituenten nicht möglich erscheint (so z.B. 17 und 24). Auch der Einfluß der Ringsubstituenten ist entgegen den Beobachtungen bei den $^1\text{H-NMR}$ -Experimenten nicht nachweisbar. Dies entspricht den von Hafner vermessenen Formylfulvenen, deren Absorption unabhängig von Stellung und Anzahl der Formylgruppen bei 1620 cm^{-1} liegen 10).

Alle hier synthetisierten Fulvene zeigen ferner intensive Banden im Bereich um 1360 cm^{-1} die ebenfalls für diese Substanzklasse charakteristisch sind. Eine weitere Region, die zur Identifizierung von Fulvenen herangezogen wird, liegt um 730 cm^{-1} . In Analogie zu

Verb.	C=N	I650-I450	900-1100	700-800
<u>15</u>	2190	I630	940	780
	2160	I500		718 700
<u>17</u>	2180	I565	915	715 700
	2160	I480		
<u>24</u>	2180	I565	960	718
	2155	I535		700
<u>21</u>	2195	(I615)Vorbande		
	2180	I540		735
		I503		705
<u>22</u>	2180	(I598)Vorbande	980	730
	2195	I495	980	703
<u>28</u>	2140	I625	935	775
	2115		920	715
<u>29</u>			925	781
	2150	I565	915	715
<u>30(1)</u>	2215			750
	2200	I632	I075	740
<u>30(2)</u>	2215	I645		775
	2190	I535	955	755
		I495		
<u>32</u>	2210		960	750
	2190	I540	920	735

Tabelle 4 : IR-Spektren

Benzolderivaten hat man die hier bei im Ring unsubstituierten Fulvenen sehr intensive Absorption auf die Deformationsschwingung der vier benachbarten Wasserstoffe zurückgeführt. Diese intensive Bande ist auch in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zu finden, doch tauchen in der Region 700 cm^{-1} und 800 cm^{-1} zusätzlich zwei schwächere Banden auf, die aber für eine Bestimmung des Substitutionsmusters nicht geeignet erscheinen. Bemerkenswert ist jedoch, daß bei den am C-2 substituierten Verbindungen um 950 cm^{-1} eine oder zwei Banden mittlerer Intensität zu beobachten sind, die bei dem am C-1 substituierten Beispiel 30(I) nicht auftauchen. Dagegen sieht man hier eine intensive Absorption bei 1075 cm^{-1} , die sich bei den übrigen Beispielen nicht feststellen läßt. Ob hieraus jedoch gültige Schlüsse für die Entscheidung über den Substitutionsort zu ziehen sind, müßte noch durch weiteres Material über andere verschieden substituierte Fulvene überprüft werden. Jedenfalls ist auch beim 6-Dimethylamino-1-formylfulven im Gegensatz zu der im Ring nicht substituierten Verbindung 2 keine Absorption um 950 cm^{-1} festgestellt worden. Im Vergleich der beiden Isomeren 30(I) und 30(2) fällt weiterhin auf, daß 30(I) ein überaus bandenarmes Spektrum besitzt. Während 30(2) wie auch die übrigen untersuchten Fulvene in der Doppelbindungsregion eine größere Anzahl von intensiven Absorptionen aufweisen, treten bei 30(I) nur bei 1636 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} Banden auf.

2.5.4. Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der von uns hergestellten Fulvene und der Vergleichsverbindungen 2 und 3 sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt. Im Vergleich zu den im 5-Ring substituierten 6-Aminofulvenen ist erwartungsgemäß eine deutliche Rotverschiebung des längstwelligsten Maximums zu erkennen. Dabei zeigt sich, daß der Phenylsubstituent an der exocyclischen Doppelbindung im Vergleich zum Wasserstoff nur einen unwesentlichen Einfluß ausübt. Das dürfte darauf zurückgehen, daß nach Modellbetrachtungen eine planare Einstellung des Phenylrings zur Konjugationsebene des Fulvensystems nicht möglich ist. Vergleicht man die beiden stellungsisomeren Fulvene 30(I) und 30(2) miteinander, so zeigt sich deutlich der Einfluß des verlängerten Chromophors bei 30(I): Im linear konjugierten System liegt das Hauptmaximum 29 nm bathochrom verschoben.

Betrachtet man den Einfluß, den ein zweiter Substituent in 6-Stellung auf die Lage des Hauptmaximums ausübt, so fällt die relativ starke bathochrome Verschiebung durch einen Methylsubstituenten auf. Bei den hier vermessenen Fulvenen beträgt der Unterschied zwischen H- und -CH₃ etwa 17 - 19 nm, während er bei den entsprechenden im 5-Ring unsubstituierten Fulvenen 2 und 3 nur 5 nm ausmacht ¹⁸⁾. Im Vergleich dazu ist der Einfluß einer zweiten Dimethylaminogruppe nur gering. Wie die Röntgenstrukturanalyse des 6,6-Bis(dimethylamino)fulvens 5 zeigt, sind die Dimethylaminogruppen leicht aus der Konjugationsebene gedreht, so daß die zweite Aminogruppe keinen wesentlichen Einfluß mehr auf die Lage des Hauptmaximums ausüben kann. Da die hier untersuchten Substanzen in 2-Stellung substituiert sind,

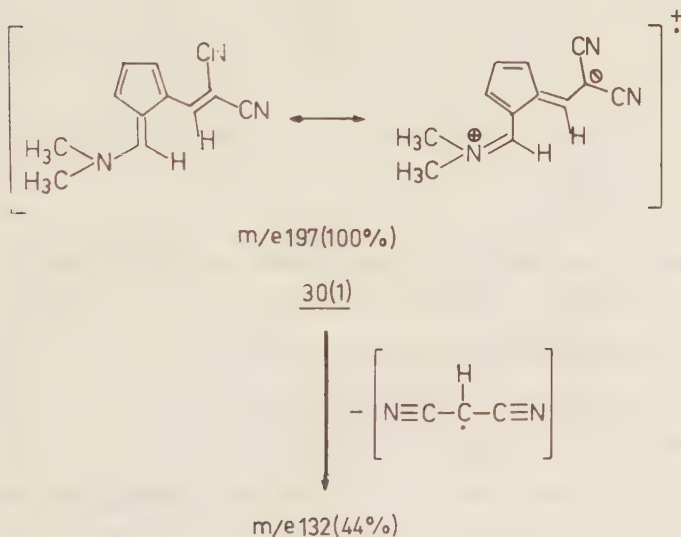
Verb.	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ)	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ)	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ)
<u>2</u>	325 (4.16)		
<u>3</u>	330 (3.91)	220 (3.67)	
<u>13</u>	439 (4.59)	295 (4.30)	
<u>17</u>	390 (4.57)	297 (4.19)	264 (4.12)
<u>21</u>	409 (4.50)	310 (4.13)	275 (4.17)
<u>22</u>	416 (4.47)	311 (4.16)	275 (4.12)
<u>24</u>	395 (4.55)	318 (4.20)	294 (4.27)
<u>28</u>	343 (4.47)	273 (4.05) Schulter	235 (3.80)
<u>29</u>	360 (4.39)	275 (4.03)	233 (3.71)
<u>30(I)</u>	460 (4.59)	385 (4.09) Schulter	285 (4.31)
<u>30(2)</u>	431 (4.60)	295 (4.08)	265 (3.78)
<u>32</u>	441 (4.67)	298 (4.07)	255 (3.80)

Tabelle 5 : Elektronenspektren in Methanol

sollten die sterischen Verhältnisse an der semicyclischen Doppelbindung mit denen bei dem ringunsubstituierten Fulven 5 vergleichbar sein.

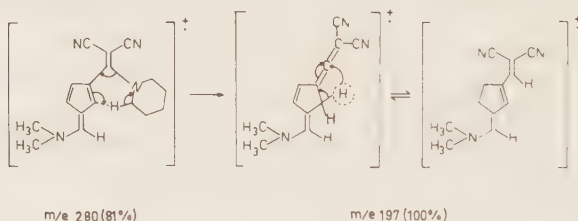
2.5.5. Massenspektren

Von einigen der im Verlauf dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden auch Massenspektren aufgenommen. Dabei zeigen alle vermessenen Substanzen intensive MolekÜlionen-Peaks, die bei den Fulvenen 30(I) und 30(2) zugleich auch die Basispeaks $M^+ = m/e$ 197 sind. Bei diesen beiden Fulvenen ist das Auftreten des doppelt geladenen Ions m/e 98.5 bemerkenswert, das die hohe Stabilität dieser Verbindung unterstreicht. Weiterhin fällt bei 30(I) ein Bruch-

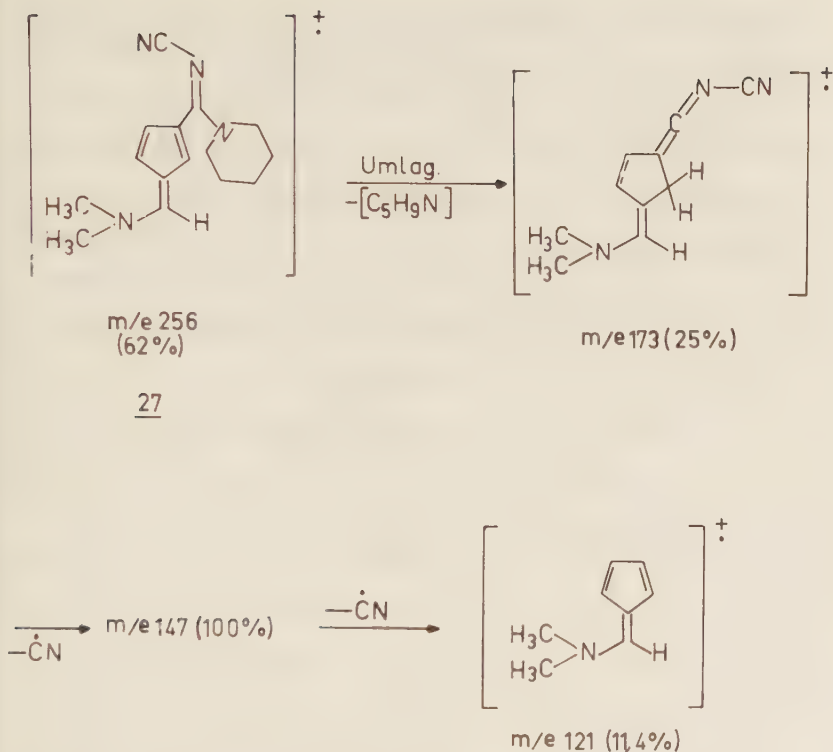


stück $M-65$ ($=132$) auf, dessen Entstehen durch einen hohen Anteil der dipolaren Form am Grundzustand begünstigt sein dürfte. Bei 30(2) kommt dieses Bruchstück ebenfalls vor, doch ist hier die relative Intensität wesentlich geringer (9 %). Ein Bruch der Bindung zum Ringsubstituenten tritt bei beiden Isomeren nicht ein, wie aus dem

Fehlen eines Ions m/e 120 geschlossen werden kann. Die besondere Stabilität des Ions m/e 197 wird auch aus dem Zerfall von I5 deutlich, bei dem dieses Bruchstück die höchste Intensität besitzt. Sein Entstehen könnte durch eine Mc Lafferty-Umlagerung erklärt werden, wie im folgenden Zerfallschema angedeutet ist. Daneben läßt sich auch eine direkte Abspaltung des Piperidinrestes (M-84) beobachten.



Ein Verlust des gesamten Ringsubstituenten ist hier im Gegensatz zu 30(I) und 30(2) feststellbar (m/e 120/ 18 % rel. Intensität). Die entsprechende 6-Methylverbindung I7 läßt die homologen Bruchstücke erkennen. Einen ähnlichen Zerfall kann man ferner bei den Fulvenen 27 und 28 beobachten. Dort entstehen zunächst ebenfalls Mc Lafferty-Produkte, die aber eine geringere Intensität als bei I5 und I7 besitzen. Unter zweimaligem Verlust von CN bilden sich dann die Ionen m/e 121 bzw. m/e 135, die den Molekülionen der analogen im 5-Ring unsubstituierten Fulvene entsprechen. Bei allen untersuchten Verbindungen tritt ein Zerfall unter Abspaltung der 6-Dimethylaminogruppe (M-44) in den Hintergrund. Einen solchen Zerfall beobachteten Childs und Mitarbeiter⁴⁰⁾ bei den Massenspektren



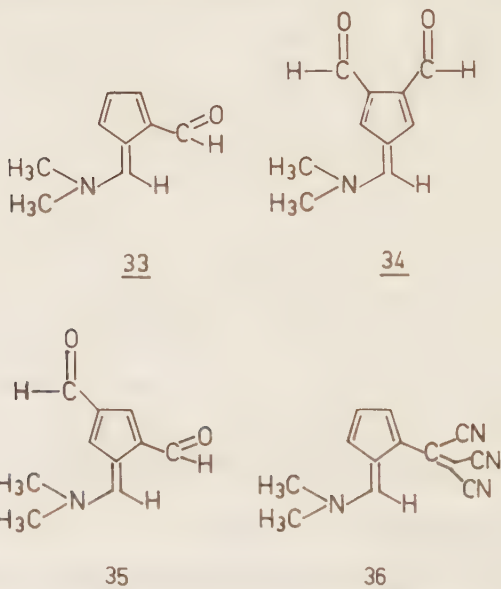
anderer 6-Dimethylaminofulvene als bevorzugten Prozeß.

2.6. Reaktionsverhalten

Einen weiteren Aspekt dieser Arbeit bildet die Untersuchung der Frage, inwieweit die hier synthetisierten Fulvene ein den übrigen 6-heterosubstituierten Fulvenen ähnliches Reaktionsverhalten zeigen. Diese lassen sich auf zwei Wegen substituieren : Gegenüber nucleophilen Teilchen zeigen sie eine ausgeprägte Bereitschaft zum Austausch am C-6, während sie gegenüber elektrophilen Reagentien

unter Austausch der Ringwasserstoffe reagieren¹⁰⁾. Die nucleophile Substitution an den hier synthetisierten Verbindungen wurde bereits bei der Darstellung von 2I aus I9 erwähnt, im folgenden aber nicht weiter untersucht. An dieser Stelle soll nun über einige Versuche zur Umsetzung mit elektrophilen Partnern berichtet werden.

Bisher sind nur wenige S_E-Reaktionen am Fulvensystem bekannt geworden. So führten Hafner und Mitarbeiter am 6-Dimethylaminofulven Substitutionen mit Vilsmeier-Reagentien durch und konnten je nach



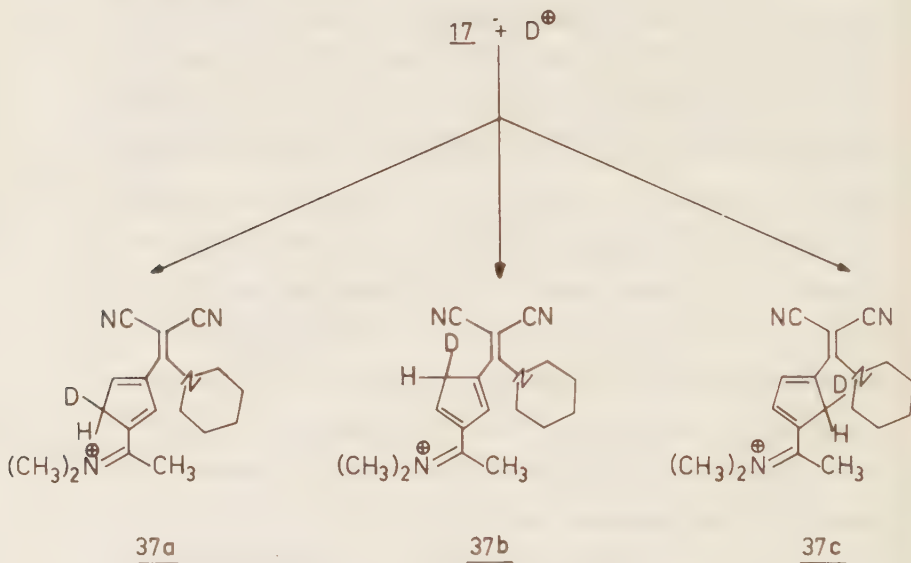
Bedingungen die Formylfulvene 33, 34 und 35 gewinnen¹⁰⁾. Mit dem gleichen Reagenz setzten Hartke und Salamon das 6,6-Bis(dimethylamino)fulven 5 um und gelangten zu den Analogen der Verbindungen 34 und 35⁴¹⁾. Alkylierungen mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat führten zu einem Gemisch von mono- und dialkylierten Produkten. Mit Diazoniumsalzen kamen Hartke und Salamon zu einem Fulveniumsalz,

daß sich jedoch nicht zum Fulven deprotonieren ließ. Nitrierungen scheiterten an der Oxidationsempfindlichkeit des Substrates. Weiter zeigten Hafner und Mitarbeiter, daß 2 mit Tetracyanoäthylen das monosubstituierte Fulven 36 ergab ¹⁰⁾. Ebenfalls von der Arbeitsgruppe Hafner wurden Halogenierungen mit N-Halogensuccinimiden beschrieben, wobei der elektrophile Charakter dieser Substitutionsreaktion aber fraglich ist. In einer weiteren Arbeit untersuchten Mannschreck und Kölle ⁴²⁾ die Deuterierung von 2. Dabei stellten sie fest, daß sich 1-H und 4-H in einem Gemisch von $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ (3:1) leicht gegen Deuterium austauschen lassen, während 2-H und 3-H wesentlich langsamer reagieren. Die Autoren ermittelten ein Verhältnis der Halbwertszeiten von etwa 50:1. Ein unter gleichen Bedingungen durchgeführter Versuch, 33 zu deuterieren, führte nicht zum Erfolg, was die Autoren auf die deaktivierende Wirkung der Aldehydgruppe zurückführten. Diese Annahme steht in gewissem Widerspruch zu den Ergebnissen von Hafner, der bei den oben erwähnten Halogenierungen eine erhöhte Reaktivität des monohalogenierten Fulvens gegenüber weiterer Halogensubstitution feststellen konnte.

2.6.I. Deuterierungen

Um einen Überblick über die Reaktivität der in dieser Arbeit dargestellten Fulvene und damit über den Einfluß des Ringsubstituenten auf den Ort der Zweitsubstitution zu bekommen, erschien die Deuterierungsmethode nach Mannschreck besonders geeignet, da die Selektivität des Reagenzes sehr hoch ist und sich die Reaktion mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie sehr gut verfolgen läßt. Als Testsubstanzen wurden 17 und 28 gewählt, da sie am leichtesten zu-

gänglich waren und ihr ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur sehr übersichtlich ist. Zunächst wurde I7 mit dem oben beschriebenen Deuterierungsreagenz versetzt. Die Reaktionsmischung wurde im NMR-Röhrchen bei 60°C gehalten.



Betrachtet man die drei möglichen Übergangszustände für eine elektrophile Substitution, so scheint 37b der am wenigsten günstige zu sein, während 37a und 37c, in denen das Fulveniumsystem linear konjugiert ist, bevorzugt sein sollten. Im Experiment zeigte sich, daß I7 mit dem verwendeten Deuterierungsreagenz selektiv am C-4 substituiert wurde (vergleiche zuordnende Diskussion Seite 29). Auch nach einwöchiger Reaktionsdauer ergaben sich keine Anzeichen für eine Deuterierung der beiden anderen Ringprotonen (siehe Abbildung II). Demnach dürfte 37a der energetisch günstigste Übergangszustand sein,

in dem das Fulveniumkation linear konjugiert vorliegt und der destabilisierende Substituent gekreuzt konjugiert dazu steht.

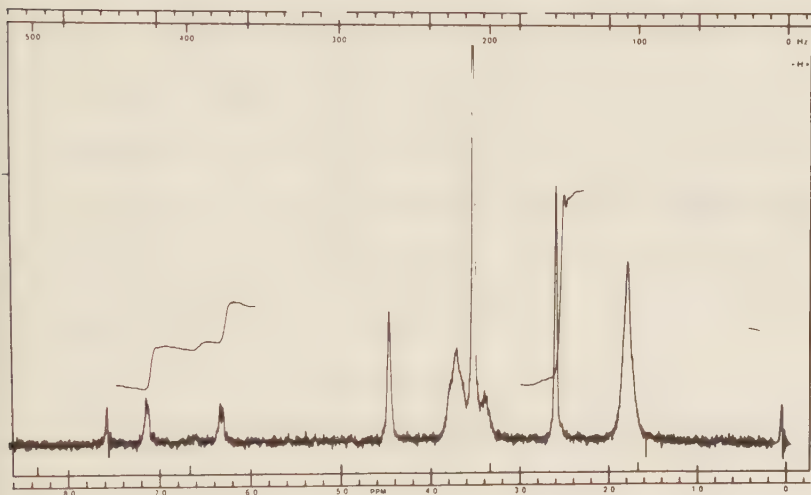


Abbildung II : ^1H -NMR-Spektrum von 17 nach einwöchiger Deuterierung

Bei der Verbindung 28, die ja ein ähnliches ^1H -NMR-Spektrum zeigt, war qualitativ das gleiche Verhalten zu erwarten. Ein Unterschied sollte lediglich in der Reaktionsgeschwindigkeit bestehen, da bei 28 der Ringsubstituent weniger elektronenziehend wirkt, wie die Ergebnisse bei der Bestimmung der Rotationsbarrieren gezeigt haben. Er sollte damit auch weniger desaktivierend für eine S_{E} -Reaktion wirken. Überraschend stellte sich jedoch heraus, daß der H/D-Austausch wesentlich langsamer als bei 17 verlief und bevorzugt die Methylgruppe am C-6 deuteriert wurde (siehe Abbildung I2).

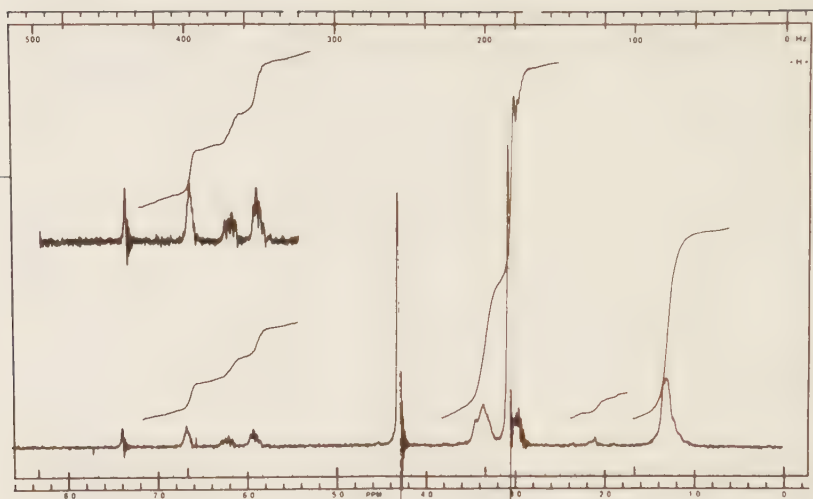


Abbildung I2 : ^1H -NMR-Spektrum von 28 nach fünftägiger Deuterierung

Nach fünf Tagen waren die Methylwasserstoffe zu 90 % gegen Deuterium ausgetauscht, 1-H und 3-H zu ca 12 % und 4-H zu ca 45 %. Als Standard dienten die Signale der CH_2 -Gruppen des Piperidins bei 1.72 ppm . Ein Nachbargruppeneffekt fiel als Erklärung für dieses Verhalten fort, da durch die entfernte Stellung des Ringsubstituenten eine intramolekulare Wasserstoffbrücke mit 6- CH_3 -Gruppe nicht ausgebildet werden kann. Somit vermuteten wir, daß ein zweites Molekül des Fulvens als Base wirken mußte und somit den Austausch der Methylprotonen erleichterte. denn die exocyclische Amidinstruktur von 28 könnte ein basisches Verhalten des Moleküls erklären. Die Anwesenheit einer Base macht auch den verlangsamten Austausch im Ring

verständlich, den auch Mannschreck und Külle nach Zusatz von Methanolat zur Deuterierungsmischung beobachteten ⁴²⁾. Um diese Annahme zu stützen führte ich dann die Deuterierung von 28 mit dem gleichen Deuterierungsreagenz wie oben aber unter Zusatz von $[D_I]$ -Tri-fluoressigsäure durch. Damit sollte das basische Zentrum blockiert und so eine S_E -Reaktion am Ring begünstigt werden. Unter diesen Bedingungen trat tatsächlich ausschließlich Substitution am Ring ein, die aber so schnell verlief, daß der Prozeß bei Beginn der Messung bereits beendet war. Auch ging durch den Säurezusatz die Selektivität des Reagenzes verloren und es trat zudem eine merkliche Zersetzung des Fulvens ein. Zur weiteren Bestätigung setzten wir dann die Verbindung I7 mit der Deuterierungsmischung ($CD_3OD/CDCl_3$) unter Zusatz von $[D_5]$ -Pyridin um. Auch hier tauschten die Ringprotonen lang-

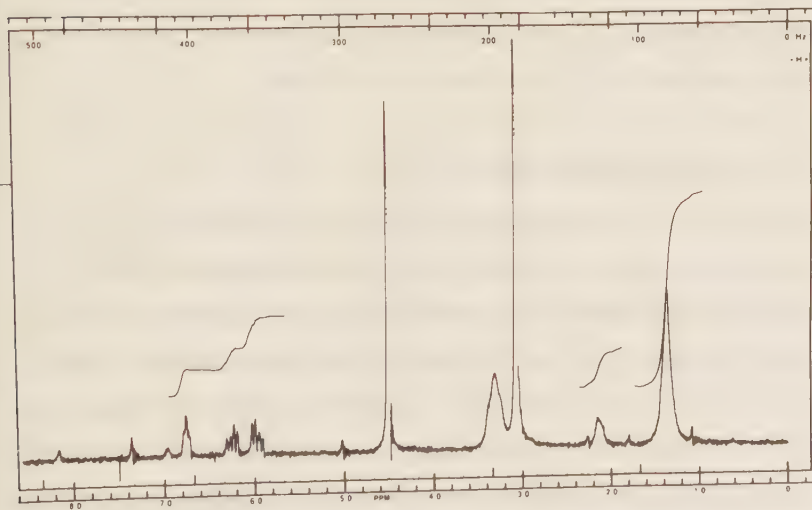


Abbildung I3 : 1H -NMR-Spektrum von I5. Deuterierung unter Pyridinzusatz (5 Tage).

samer als ohne Basenzusatz aus und bei großem Überschuß an Pyridin konnte dann fast ausschließlich eine Deuterierung der Methylgruppe festgestellt werden (siehe Abbildung I3). Vergleichende Messungen an im Ring unsubstituierten 6-Dimethylamino-6-methyl-fulven (3) zeigten, daß auch hier unter Basenkatalyse eine Deuterierung der Methylgruppe möglich ist. Dagegen ist unter gleichen Bedingungen ein H/D-Austausch beim N,N-Dimethylacetamid nicht zu beobachten.

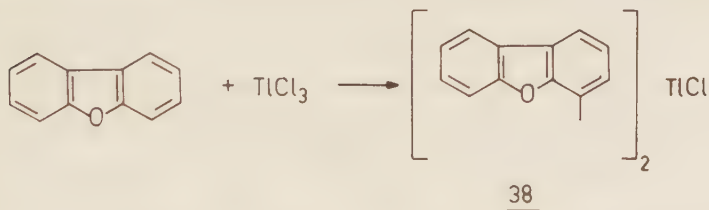
Der Mechanismus dieser Austauschreaktion ist noch unklar. Ein Verlauf über ein Anion dürfte jedoch wenig wahrscheinlich sein. Wie Arbeiten von Knight und anderen ^{43,44)} über die Protonierung und Deuterierung des 6,6-Dimethylfulven-Anions zeigen, ist der Angriff im Ring unter Bildung des isomeren Vinylcyclopentadiens kinetisch bevorzugt. Durch Wasserstoffverschiebung wird daraus das thermodynamisch stabilere Fulven zurückgebildet. Ein solcher Verlauf ist in unserem Falle aber unwahrscheinlich, weil dann in gleichem Maße Ringdeuterierung zu beobachten sein müßte.

2.6.2. Thallierungsreaktionen

Da sich die hier synthetisierten Fulvene durch besondere Stabilität auszeichneten und auch bei längerem Stehenlassen an der Luft keinerlei Anzeichen von Oxidation zeigten, wurde im folgenden angestrebt, elektrophile Thallierungen an ihnen durchzuführen. Diese Reaktionen erschienen besonders reizvoll, weil hier eine Möglichkeit bestand, das aromatischen Verbindungen analoge Verhalten dieser Fulvene zu verdeutlichen und außerdem über die thallierten Verbindungen zu weiteren substituierten Fulvenen zu gelangen. Zum anderen sollte

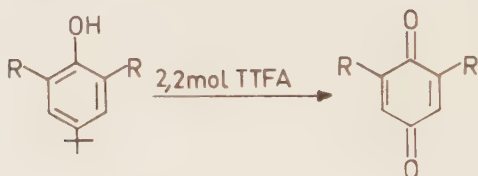
neben der bereits mehrfach erwähnten Verwendung der Thallium(I)salze bei der Synthese 6-heterosubstituierter Fulvene ein anderer Aspekt des Thallium Einsatzes im Zusammenhang mit der Fulvenchemie eröffnet werden.

Die elektrophile Thallierung aromatischer Verbindungen ist ein erst relativ spät entdecktes Teilgebiet der organischen Chemie ^{27,45)}. Die ersten Arbeiten über diese Reaktionen wurden von Gilman und Abbott 1943 durchgeführt ⁴⁶⁾. Diese Autoren beschrieben die Darstellung von Di-4-dibenzofurylthallium (38) aus Dibenzofuran und Thallium(III)-chlorid $TlCl_3$. Allerdings betrug die Ausbeute dieser Umsetzung nur 9 %.



Weitere Versuche wurden von Glushkova und Kocheshkov ⁴⁷⁾ beschrieben, die mit Thallium(III)-triisobutyrat aus Benzol bzw. aktivierten Aromaten Arylthallium-diisobutyrate erhielten. Die breite Anwendung dieser Methode wurde aber durch die Instabilität und die nur geringe Elektrophilie des Thalliumreagenzes begrenzt. Größere Erfolge erzielten erst McKillop und E.C.Taylor ^{27,45)}, die die elektrophile Substitution mit Thallium(III)-trifluoracetat (TTFA) durchführten. TTFA setzt sich mit verschiedenen Substraten in guten Ausbeuten zu Arylthallium-bis(trifluoracetate) um. Die Bedeutung dieser Reaktion liegt einmal in der hohen Regioselektivität des elek-

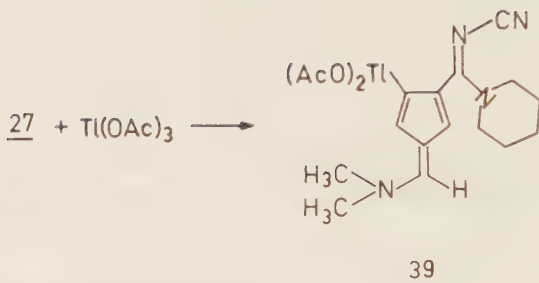
trophilen Angriffs bei bereits substituierten Aromaten und in ihrer Vielseitigkeit zur Einführung anderer Substituenten in die gleiche Stellung. So lassen sich aus Arylthallium-bis(trifluoracetaten) in ausgezeichneten Ausbeuten Phenole ⁴⁸⁾, Aryljodide ⁴⁵⁾, Arylthiocyanate ⁴⁹⁾, Arylcyanide ⁴⁸⁾ und andere substituierte Aromaten darstellen. Die Anwendung auf das Fulvensystem erschien zunächst problematisch, da Thallium(III)salze sehr gute Oxidationsmittel sind. So beträgt das Normalpotential für die Reaktion $Tl^{3+} + 2e \longrightarrow Tl^{I+} - 1,25 \text{ V}$. Das Oxidationsverhalten des Tl^{3+} - Ions wird deutlich in der von McKillop und Taylor ausgeführten Synthese von Chinonen mit TTFA ⁵⁰⁾.



Trotz dieser Bedenken wurde analog der von McKillop und Taylor angegebenen Vorschrift zur Thallierung von säureempfindlichen Substraten ⁴⁵⁾ an den Fulvenen 15, 17, 27 und 28 die Umsetzung mit TTFA in Acetonitril versucht. Allerdings konnten hier keine definierten Produkte erhalten werden. Die Lösungen verfärbten sich sofort nach Zugabe von TTFA rot und nach Abziehen des Lösungsmittels vom Rotavapor fiel ein halbfester brauner Rückstand an, dessen Aufarbeitung und spektroskopische Untersuchung keine Anzeichen für eine erfolgreiche Umsetzung erkennen ließen. Auch eine Herabsetzung der Reak-

tionstemperatur bis auf -60°C und der Wechsel des Lösungsmittels führten nicht zum Erfolg. Um sicher zu sein, daß für die Zersetzung der Verbindung nicht etwa die entstehende Trifluoressigsäure verantwortlich ist, wurde bei weiteren Versuchen der Fulvenlösung festes Natriumacetat zugesetzt. Doch auch diese Bedingungen waren für eine elektrophile Thallierung dieser Fulvene nicht geeignet.

Eine nächste Versuchsreihe wurde dann mit Thallium(III)acetat durchgeführt. Durch den Wechsel des Anions sollte das Oxidationsvermögen des Tl^{3+} - Ions gesenkt werden. Allerdings war damit zu befürchten, daß dieser Wechsel auch die Elektrophilie des angreifenden Agens herabsetzen würde. In Acetonitril als Lösungsmittel zeigte sich, daß ein Teil des eingesetzten Fulvens zersetzt wurde, ein anderer Teil gar nicht reagierte. Bei der Umsetzung von 27 in Tetrahydrofuran dagegen fiel innerhalb weniger Minuten nach Zugabe des Thallierungsreagenzes ein feiner fast weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Tetrahydrofuran und anschließend mit Dichlormethan gewaschen wurde. Die Elementaranalyse deutet auf ein monothalliertes Fulven 39 . Im Massenspektrum wurde die Verbindung zersetzt, doch konnte aus dem Intensitätsverhältnis der Peaks m/e 203 und m/e 205 gesehen werden, daß es sich um eine thalliumhaltige Substanz handelte. Im IR-Spektrum sind bei 530 cm^{-1} und 560 cm^{-1} zwei allerdings wenig intensive Banden zu sehen. McKillop und Taylor beobachteten bei Arylthallium-bis(trifluoracetaten) immer zwei Absorptionen zwischen 520 cm^{-1} und 580 cm^{-1} , die ebenfalls nur geringe Intensitäten besitzen, und führten sie

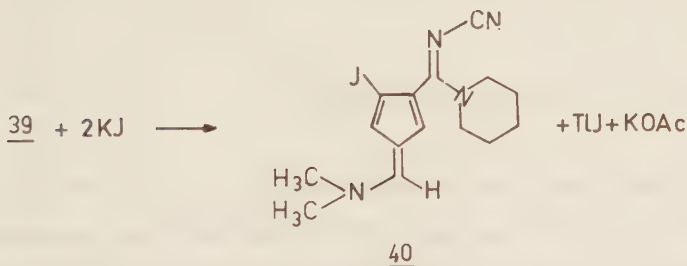


auf die C-Tl-Schwingung zurück. Eine eindeutige Aussage über die Struktur war von einem ^1H -NMR-Spektrum zu erwarten, da die Tl,H-Kopplungskonstanten charakteristische Größen haben, die auch über den Ort der Substitution Auskunft geben sollten. So fanden McKillop und Taylor ⁵¹⁾ im Anschluß an grundlegende Arbeiten von Maher und Evans ^{52,53)} für die Arylthallium-bis(trifluoracetate) folgende Werte :

$J_{\text{Tl}-(\text{o-H})}$ ca 1000 Hz, $J_{\text{Tl}-(\text{m-H})}$ ca 390 Hz, $J_{\text{Tl}-(\text{p-H})}$ ca 150 Hz .

Die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums für die Verbindung 39 bereitete jedoch Schwierigkeiten, da die Substanz in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist und eine Aufnahme in D_6 DMSO bei Raumtemperatur verbreiterte Resonanzsignale zeigt. Bei Temperaturerhöhung zersetzt sich die Substanz ebenso wie bei längerer Lichteinwirkung. Um die Struktur klären zu können, versuchten wir dann, das Fulvenylthalliumdiacetat in ein anderes Fulven umzuwandeln. Hierzu bot sich die Umsetzung mit Kaliumjodid zum entsprechenden Jodfulven an. Allerdings ließ sich die von McKillop und Taylor angewendete Metho-

de ⁴⁵⁾, bei der die Arylthallium-bis(trifluoracetate) in wässriger Lösung mit Kaliumjodid umgesetzt und die gebildeten Jodaromaten mit Äther ausgeschüttelt werden, nicht auf das Fulven übertragen, da in wässriger Lösung eine Zersetzung der Substanz eintrat, ohne daß eine Reaktion in der gewünschten Weise zu beobachten war. Eine etwas modifizierte Arbeitsweise führte dagegen zum Ziel. Löst man nämlich die thallierte Verbindung in Dimethylsulfoxid und gibt im Überschuß festes Kaliumjodid hinzu, so tritt die gewünschte Reaktion ein, wobei das Jodfulven 40 nach Abtrennen des ausgefallenen Thallium(I)jodides durch Eingießen der Lösung in Wasser quantitativ gewonnen werden kann.



Als Zwischenprodukt sollte hier den Erfahrungen bei Aromaten entsprechend das Fulventhalliumdijodid auftreten, das sofort unter Reduktion von $\text{Tl}^{3+} \longrightarrow \text{Tl}^{I+}$ und Abscheidung von Thalliumjodid zu 40 zerfällt. Das ¹H-NMR-Spektrum von 40 zeigt im Bereich der Fulvenringprotonen zwei Dubletts bei 6.5 ppm und 7.05 ppm (siehe Abbildung I4). Die Kopplungskonstante für dieses AB-System beträgt 2.5 Hz.

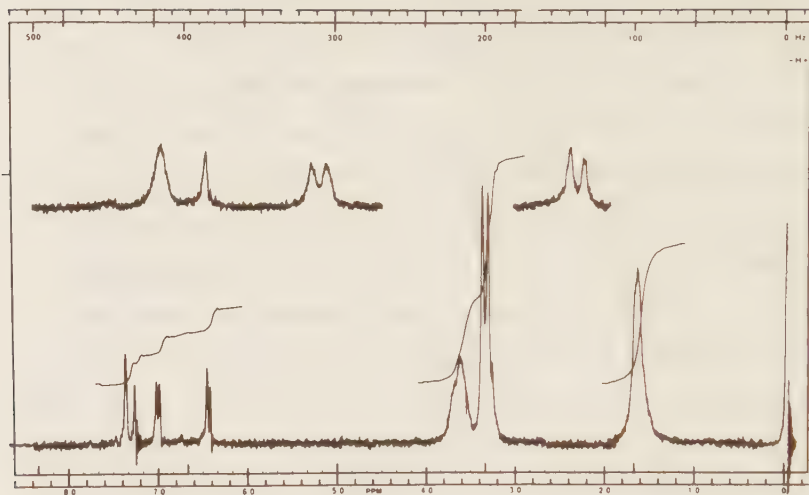
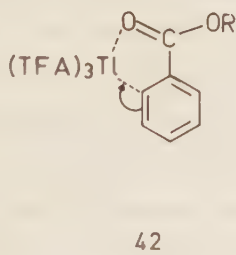
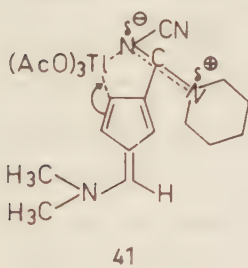


Abbildung I4 : ^1H -NMR-Spektrum von 40 (CDCl_3)

Aus der Größe dieser Kopplungskonstanten geht hervor, daß die Zweitsubstitution in 3-Stellung stattgefunden hat. Bei einer Substitution in 1-Stellung müßte die Kopplungskonstante über 4 Hz betragen, und wenn das Jod am C-4 gebunden wäre, läge der Wert zwischen 2.0 und 2.2 Hz, denn die Kopplungskonstanten im 5-Ring sollten bei einem Jodfulven keine wesentlichen Änderungen gegenüber denen der nichtjodierten Verbindungen zeigen, wie auch die Diskussion auf Seite 30 deutlich gemacht hat. Geht man davon aus, daß bei der Substitution des Thalliums durch Jod kein Wechsel des Substitutionsortes eingetreten ist, was nach den Erfahrungen von McKillop und Taylor als sicher gelten darf ⁴⁵⁾, so ist auch die Struktur der thallier-

ten Verbindung 39 geklärt. Die Thallierung findet also nicht an der für Deuterierung bevorzugten 4-Position sondern am C-3 statt. Dieses Ergebnis könnte damit erklärt werden, daß bei einer Substitution in 3-Stellung die Bildung eines cyclischen Übergangszustandes 41 möglich ist. Das Zustandekommen eines ähnlichen Komplexes unter Einbeziehung der Dimethylaminogruppe dürfte wegen der positiven Partialladung auf dieser Gruppe und der ungünstigeren sterischen Verhältnisse schwieriger sein. Die Annahme, daß ein cyclischer Übergangszustand für den Substitutionsort eine Rolle spielt, wird durch die Ergebnisse von McKillop und Taylor gestützt. Sie beobach-



teten immer eine bevorzugte Thallierung an den Positionen, für die ein solcher cyclischer Übergangszustand formulierbar ist. Die Substitution erfolgte dann entgegen den sonst geltenden Substitutionsregeln an Aromaten. Als Beispiel sei die Thallierung von Benzoesäureestern 42 genannt, die über 99 % in ortho-Stellung erfolgte ⁵⁴⁾.

Im Massenspektrum der Verbindung ist ausgehend vom Molekülion die gleiche Zerfallssequenz erkennbar, die auch bei der jodfreien Verbindung beobachtet wurde : $M^+ \rightarrow M-83 \rightarrow M-109 \rightarrow M-135$. Die Intensitäten der entsprechenden Peaks sind allerdings wesentlich

geringer. Hauptsächlich verläuft der Zerfall über die bei Jodverbindungen erwartete Abspaltung von Jodwasserstoff (M-I28) und Jod (M-I27).

Im IR-Spektrum erkennt man wieder die intensive Fulvenbande bei 1625 cm^{-1} , die gegenüber der jodfreien Verbindung keine Verschiebung zeigt. Diese Beobachtung stützt die durch das ^1H -NMR-Spektrum getroffene Entscheidung über den Substitutionsort, da der sterische Einfluß des voluminösen Jods bei einer Substitution in 1- oder 4-Stellung sich durch eine Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen bemerkbar machen sollte. Der Einfluß des Jodsubstituenten auf das Elektronenspektrum des Fulvens ist nur sehr gering. So wird das längstwellige Maximum gar nicht, die Maxima bei 273 nm und 235 nm nur um 2 bzw. 4 nm auf 275 bzw. 239 nm verschoben. Auffällig ist nur, daß sich das Intensitätsverhältnis der beiden letztgenannten Absorptionen beim jodierten Fulven im Vergleich zum jodfreien umkehrt. Der geringe Einfluß von Halogensubstituenten auf die Elektronenspektren von Fulvenen wurde auch in der Arbeit von Hafner und Schmidt ³²⁾ festgestellt. Die hier durchgeführte Thallierung mit Thallium(III)acetat ist meines Wissens die erste an Fulvenen und die erste mit diesem Reagenz. Zwar setzte auch Henry ⁵⁵⁾ Thallium(III)acetat ein, führte aber seine Reaktion in sauren Medien aus. Da der Autor die thallierten Verbindungen nach Zusatz von Salzsäure als Dichloride isolierte und analysierte, liegen von ihm keine Aussagen über die Struktur der Primärprodukte vor.

Leider konnten bisher noch keine Bedingungen für die Thallierung weiterer Fulvene gefunden werden. Weder die strukturell ähnlichen

Fulvene dieser Arbeit, noch die unsubstituierten Fulvene 2 und 3 konnten in der gewünschten Weise umgesetzt werden. In allen Fällen trat Oxidation zu undefinierbaren Teerprodukten ein.

3. Sulfoniumylide

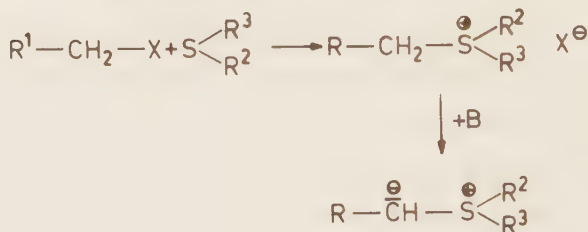
3.I. Überblick über Syntheseverfahren

Nach den Erfahrungen, die wir bei der Darstellung von 6-hetero-substituierten Fulvenen über Thalliumsalze gemacht hatten, wollten wir im folgenden prüfen, inwieweit Sulfoniumcyclopentadienylide ebenfalls über Thalliumsalze synthetisierbar sind.

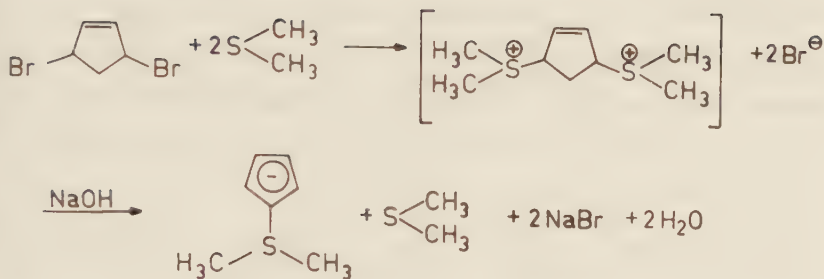
Zur Darstellung von Sulfoniumyliden kennt die Literatur mehrere Verfahren ^{5,56)}, deren Prinzipien hier noch einmal kurz skizziert seien.

I. Das sogenannte Salz-Verfahren.

Hier wird aus Alkylhalogenid und Sulfid ein Sulfoniumsalz hergestellt, das anschließend zum Ylid deprotoniert wird.



Ein dieser Methode im wesentlichen entsprechendes Verfahren wurde für das Cyclopentadiensystem von Behringer und Scheidl ⁵⁷⁾ entwickelt, die vom 3,5-Dibrom-cyclopenten ausgingen und gemäß folgendem Reaktionsschema zu Dimethylsulfoniumcyclopentadienylid (DMSC) 43 gelangten. Die Ausbeute dieser Methode ist sehr schlecht und auch die verbesserte Variante von Yoshida und Mitarbeitern, die statt Chloroform Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendeten,



43

führte nur zu 15 - 20 % Ausbeute ⁵⁸⁾.

2. Die Carben - Methode

Hier setzt man Carbene direkt mit Sulfiden um. Die Carbene werden durch Photo- bzw. Thermolyse aus Diazoderivaten CH-acider Verbindungen hergestellt.

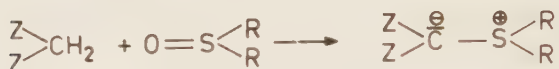


Das DMSO 43 konnte so von der Arbeitsgruppe um Ando ⁵⁹⁾ in ca 40 % Ausbeute gewonnen werden, wobei die Ausbeute allerdings auf Diazocyclopentadien berechnet ist. Legt man aber der Berechnung die nötige Menge Cyclopentadien zu Grunde, so bietet die Methode gegenüber der zuerst genannten keinerlei Vorteile. Geht man zu Sulfiden mit größeren Alkylgruppen als Methyl über, so sinkt die Ausbeute bei Diäthylsulfid auf etwa 20 % und bei der Verwendung von Isopropyl und t-Butylsulfid ist ein 43 entsprechendes Ylid überhaupt nicht

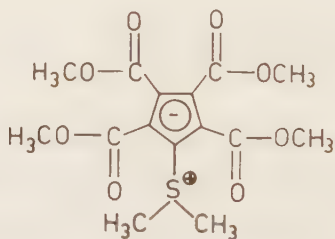
zu isolieren, da Nebenreaktionen mit Umlagerungen in den Vordergrund traten.

3. Die Kondensationsmethode

Hierbei setzt man Sulfoxide direkt mit CH-aciden Verbindungen um, wobei Carbodiimide, Acetanhydrid, Thionylchlorid u.ä. als Kondensationsmittel dienen.



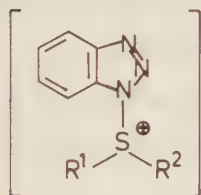
Auch dieses Verfahren ist nicht generell anwendbar, sondern stark von der Nucleophilie des verwendeten Sulfoxids und vom pK_s - Wert der CH-aciden Komponente abhängig. Für das unsubstituierte Cyclopentadien ist es gänzlich ungeeignet. Hingegen konnte Seitz⁶¹⁾ den Cyclopentadien-tetracarbonsäureester mit Dimethylsulfoxid und Acetanhydrid zum entsprechenden Ylid 44 umsetzen.



44

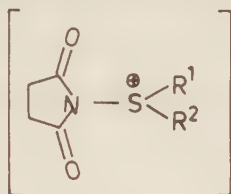
Alle der bisher genannten "klassischen" Methoden sind also für das Cyclopentadiensystem entweder völlig ungeeignet oder führen nur

zu sehr mäßigen Ausbeuten. So erschien es uns sinnvoll zu prüfen, ob eine Reaktion von Cyclopentadienylsalzen mit den in jüngster Zeit entwickelten Azasulfoniumsalzen ^{62,63,64)} vom Typ 45 oder 46 zu Cyclopentadienyliden möglich war.



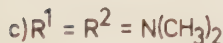
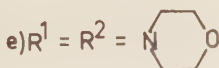
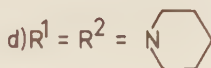
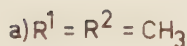
45

$\text{Cl}^\ominus$



46

$\text{Cl}^\ominus$

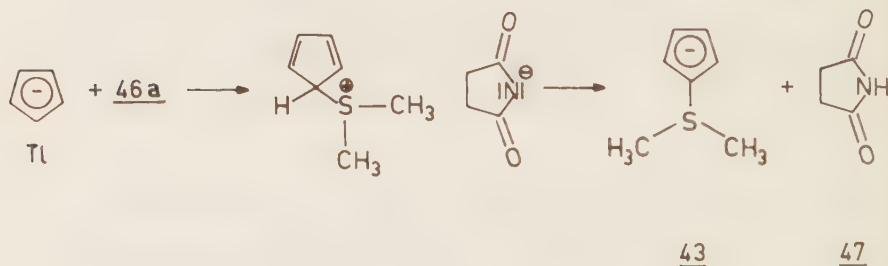


Diese Sulfoniumsalze spielen eine Rolle bei der Oxidation von Alkoholen über entsprechende Oxosulfoniumsalze zu Carbonylverbindungen ⁶⁵⁾ und zur ortho-Alkylierung von Phenolen ⁶⁶⁾. Zur Synthese von S,S-Dialkylsulfonium- und Alkyl-aminosulfoniumyliden ⁶⁷⁾ verschiedener CH-acider Verbindungen sind sie ebenfalls eingesetzt worden. Auch für das Cyclopentadiensystem schien diese Methode sinnvoll, wobei als geeigneter Reaktionspartner das Thalliumsalz des Cyclopentadiens dienen sollte. Hier müßte wieder durch die Schwerlöslichkeit der Thalliumhalogenide ein schneller und eindeutiger Reaktionsablauf eintreten. Besonders interessierte uns die Synthese der bisher un-

bekannten S,S-Diaminosulfoniumylide, deren Eigenschaften wir genauer untersuchen und mit denen der Alkylderivate vergleichen wollten.

3.2. Einleitende Versuche zur Darstellung von Dimethylsulfoniumcyclopentadienylid über Cyclopentadienylthallium

Zunächst jedoch strebten wir, zur Überprüfung der Methode, die Synthese von DMSO an. Wir stellten nach der Methode von Vilsmaier und Sprügl ⁶²⁾ aus N-Chlorsuccinimid (NSC) mit Dimethylsulfid in Dichlormethan bei 0° C das Azasulfoniumsalz 46a dar und versetzten es mit Cyclopentadienylthallium. Den erwarteten Reaktionsablauf zeigt das folgende Schema.

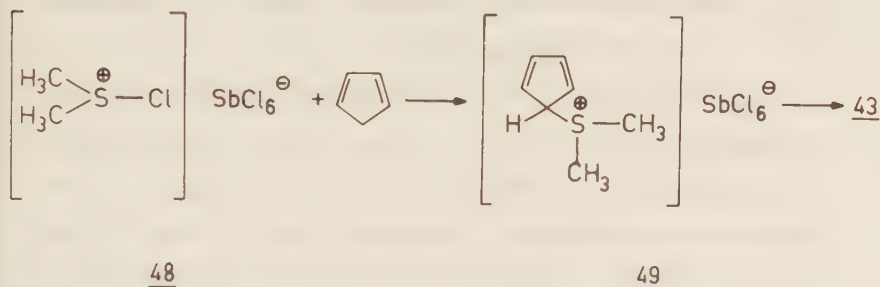


Doch sämtliche Aufarbeitungsversuche ließen keine Anzeichen für eine Umsetzung in der erstrebten Richtung erkennen. Auch die DC-Aufarbeitung des Ansatzes deutete nicht auf ein Entstehen des gewünschten Endproduktes 43 hin. Als einzige definierte Verbindung konnte immer nur Succinimid 47 isoliert werden. Wir vermuteten zunächst, daß eventuell durch das stark basische Cyclopentadienanion

eine unkontrollierte Zersetzung eingetreten war, und sahen daher für das weitere Vorgehen zwei Möglichkeiten : Entweder von reaktiven Sulfoniumsalzen auszugehen, die ohne Basenzusatz mit Cyclopentadien reagierten, oder die Verwendung von weniger basischen Anionen, also von Salzen stärker CH-acider Cyclopentadiene wie IOc.

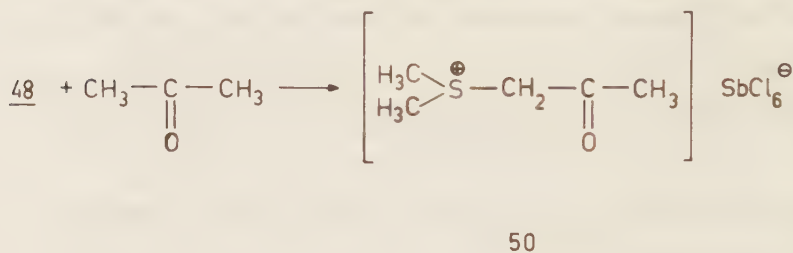
3.3. Umsetzungen von Cyclopentadien mit Chlorsulfonium-hexachloroantimonaten

Zunächst versuchten wir, das von Meerwein u.a.⁶⁸⁾ beschriebene Chlor-dimethylsulfonium-hexachloroantimonat 48 mit Cyclopentadien zur Reaktion zu bringen und dann das entstandene Sulfoniumsalz 49



zu deprotonieren. Wir setzten also 48 bei -40°C mit Cyclopentadien um, wobei eine sofortige Gelbfärbung eintrat, die aber schon bei leichter Temperaturerhöhung in Blau oder Violett umschlug. Es gelang dabei weder die Isolierung des Sulfoniumsalzes 49 noch die des Ylides 43. Dies deutet darauf hin, daß das Salz 48 in erster Linie chlorierend und oxidierend auf das Cyclopentadien wirkt. Diese Annahme wurde auch durch eine Beobachtung Meerweins gestützt, der bei

der Reaktion von 48 mit Aceton neben dem Hauptprodukt 50 auch verschieden stark chlorierte Produkte feststellte. Wir verzichteten



im folgenden daher auf weitere Umsetzungen mit Salzen vom Typ 48.

3.4. Umsetzungen von Azasulfoniumsalzen mit Malononitrilylsalzen und dem Thalliumsalz von IOc

Mehr Erfolg brachte der zweite Weg mit Reaktionen der Azasulfoniumsalze und den Thalliumsalzen anderer CH-acider Verbindungen. Zunächst wollten wir zur Überprüfung der Methode das Thalliumsalz des Malononitrils einsetzen. Zudem haben Malononitril-Derivate den Vorteil, durch die kleine Anzahl von Kohlenstoffen übersichtliche ^{13}C -NMR-Spektren zu liefern, was besonders der vergleichenden Untersuchung von S-Alkyl- und S-Aminosulfoniumyliden zugute kommen sollte. Dazu wurde zunächst das Thalliumsalz des Malononitrils 51, das wir quantitativ aus Malononitril und Thalliummethoxid erhielten, bei -40°C zu der Suspension des Azasulfoniumsalzes 46a in Dichlormethan gegeben. Hierbei fiel sofort Thalliumchlorid aus und die Lösung färbte sich gelb. Nach Abtrennen des Thalliumchlorids und Ausschütteln der organischen Phase mit Wasser, konnte die Verbin-

dung 52 isoliert werden, die in Schmelzpunkt und IR-Spektren mit der von Middleton ⁶⁹⁾ synthetisierten Substanz Übereinstimmte. Ge-

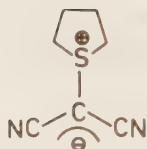


51

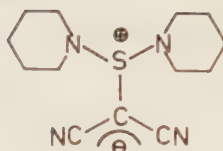
52

genüber den von Middleton beschriebenen Kondensationsverfahren zeichnet sich unsere Methode durch einfache Durchführung und höhere Ausbeute aus. Das gilt auch für die zu Vergleichszwecken analog hergestellte Verbindung 53. Versuche, bei denen statt des Thalliumsalses das Natriumsalz verwendet wurde, führten erwartungsgemäß ebenfalls zum Erfolg, doch lag hier die Ausbeute deutlich niedriger und die Umsetzung verlief wesentlich langsamer.

Für die Darstellung des S,S-Dipiperidino-sulfonium-malononitrilylids 54 gingen wir von I-Chlorbenzotriazol und Thio-I,I'-bispiperidin aus, das wir nach der Vorschrift von Minato und Mitarbeitern ⁶³⁾ bei -70° C in Dichlormethan zum Azasulfoniumsalz 45c umsetzten. Wie bei der Synthese von 52 gaben wir das Thalliumsalz 51 zu einer Lösung von 45c, schüttelten nach der Abtrennung von Thalliumchlorid mit verdünnter Natronlauge aus und konnten aus der organischen Phase 54 nach chromatographischer Abtrennung von den Nebenprodukten isolieren. 54 zeigt, wie auch die S,S-Dialkylverbindungen 52 und 53, im IR-Spektrum eine Verschiebung der Nitrilbanden zu niederen Wellenzahlen, wobei aber ein zusätzlicher Effekt der Aminogruppen nicht beobachtet werden kann.

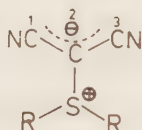


53



54

Die chemische Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Tabelle 6 aufgeführt.

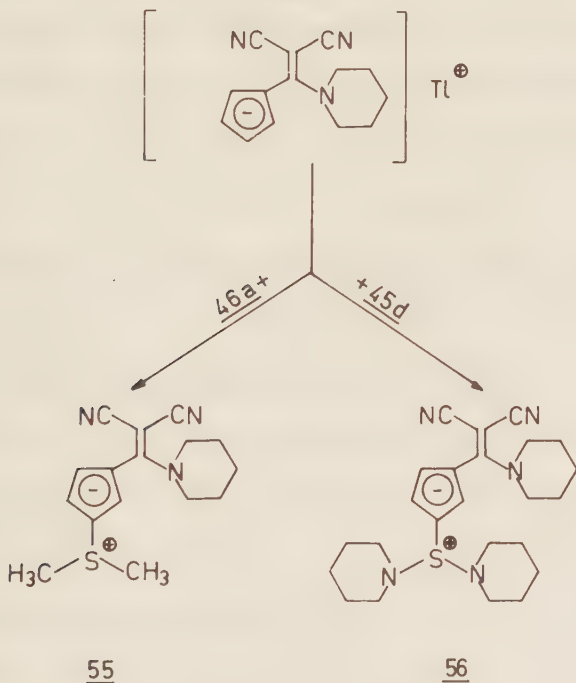


Verb.	R	$\delta(\text{C-1})$	$\delta(\text{C-2})$	$\delta(\text{R})$	Lösungsmittel
<u>52</u>	CH_3	117.8	15.7	30.7	$[\text{D}_6]$ DMSO
<u>53</u>	$-(\text{CH}_2)_2-$	118.2	17.2	48.9 28.0	CDCl_3
		118.8	17.0	48.9 27.6	$[\text{D}_6]$ DMSO
<u>54</u>		117.8	23.1	47.8 25.1 24.9	$[\text{D}_6]$ DMSO
		118.2	23.4	48.7 25.6 23.8	CDCl_3

Tabelle 6 : ^{13}C -NMR-Spektren der Malononitrilylide

Auffällig ist die hohe Abschirmung des Ylidkohlenstoffes C-2 und die Tieffeldverschiebung um ca 7 ppm dieses Kohlenstoffes im Vergleich zu 52 und 53, während die Resonanz der Nitrilgruppe in allen drei Verbindungen nahezu konstant bei 118 ppm liegt. Die Effekte einer möglichen S-N-Rückbindung werden noch an anderer Stelle im Zusammenhang mit weiteren Yliden diskutiert (siehe Seite 92).

Um zu zeigen, daß solche Reaktionen prinzipiell auch an Cyclopentadienen möglich sind, wurde in weiteren Versuchen auch das Thallium-



salz von IOc mit den Azasulfoniumsalzen 46a und 45d zu den Yliden 55 und 56 umgesetzt. Die Arbeitsweise entsprach der für Malononitrilylide beschriebenen, wobei die Ausbeute für das Dimethylsulfoniumylid 55 bei etwa 40 % lag und für das Dipiperidinosulfoniumylid 56 bei etwa 55 %. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden wir bei beiden Verbindungen die gleichen Aufspaltungsmuster für die Protonen des Cyclopentadienringes, die wir schon von den Fulvenen her kennen (vergleiche Abschnitt 2.5.). So zeigt 55 ähnlich wie das 6-Bisdimethylaminofulven 24 durch das kleine Verhältnis $\Delta_{\text{AB}}/J_{\text{AB}}$ ein Signalmuster, das dem eines A_2X -System ähnelt. Hierbei erscheint I-H bei 6.80 ppm als Triplett, während 3-H und 4-H bei 6.37 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante $J_{\text{I},3}$ bzw. $J_{\text{I},4}$ von 2.2 Hz zur Resonanz kommen. Bei 56 liegen die Peaks für alle drei Protonen deutlich getrennt, wobei I-H ein Triplett bei 6.63 ppm und 3-H sowie 4-H jeweils Quartetts bei 6.37 ppm bzw. 6.00 ppm ergeben. Die Kopplungskonstanten betragen $J_{2,3} = 2.2$ Hz, $J_{\text{I},4} = 2.5$ Hz und $J_{3,4} = 4.8$ Hz und bestätigen die angegebene Struktur. Gegenüber den Fulvenen läßt sich also für beide Ylide eine Hochfeldverschiebung besonders für I-H feststellen. Verglichen mit dem Dimethylsulfoniumylid 55 zeigt das Dipiperidinoderivat 56 eine weiter verstärkte Abschirmung der Ringprotonen, was als Anzeichen für eine größere Elektronendichte im Cyclopentadienring gewertet werden kann. Im IR-Spektrum finden wir die gegenüber dem Ausgangscyclopentadien IOc verschobenen Nitrilbanden, die bei 2183 cm^{-1} und 2160 cm^{-1} für 55 und bei 2180 cm^{-1} und 2165 cm^{-1} für 56 auftreten. Den gleichen Effekt konnten wir auch bei den Fulvenen I5 und I7 feststellen, was wiederum

für eine Delokalisierung der negativen Ladung durch die Nitrilgruppen spricht. Um aber IR-spektroskopisch auf Grund der Frequenzlage der C≡N-Schwingung zwischen den Fulvenen und Yliden oder gar zwischen Alkylsulfoniumylid und Aminosulfoniumylid zu unterscheiden, ist dieser Effekt zu gering.

In den Elektronenspektren sind für beide Verbindungen drei charakteristische Maxima zu erkennen, für 55 bei 255 nm, 309 nm und 358.5 nm und für 56 bei 259 nm, 310 nm und 368 nm. Für letzteres fällt die deutliche Rotverschiebung des längstwelligen Maximums auf, die für eine Wechselwirkung der Aminosubstituenten über den Schwefel hinaus mit dem π -System des Cyclopentadiens spricht. Für beide Ylide war eine Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsmaxima nicht feststellbar.

3.5. Umsetzungen von Cyclopentadienylthallium mit Azasulfoniumsalzen

3.5.I. Reaktionen mit S,S-Diaminoazasulfoniumsalzen

Nach den im vorstehenden Abschnitt 3.4. geschilderten Versuchen mit Malononitril und dem substituierten Cyclopentadien 10c sollte auch eine Reaktion zwischen den Azasulfoniumsalzen 45b - d aus Thiobisaminen und Cyclopentadienylthallium möglich sein. Wir setzten zunächst I-Chlorbenzotriazol und Thio-I,I'-bispiperidin in Dichlormethan um und gaben zu der Lösung portionsweise Cyclopentadienylthallium, analog dem für das Malononitrilylthallium beschriebenen Verfahren. Nach Abfiltrieren des Thalliumchlorids ließ sich aus dem leicht gelblichen Filtrat mit Äther ein weißer Niederschlag

fällen, der in Chloroform und Methanol löslich, in Wasser und Äther sowie unpolaren Lösungsmitteln unlöslich war. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte man neben den Signalen für die Piperidinprotonen bei 7.86 ppm und 7.10 ppm zwei Quartetts finden, die zum AA'XX'-System des Benzotriazols gehörten, jedoch war kein Signal zu be-

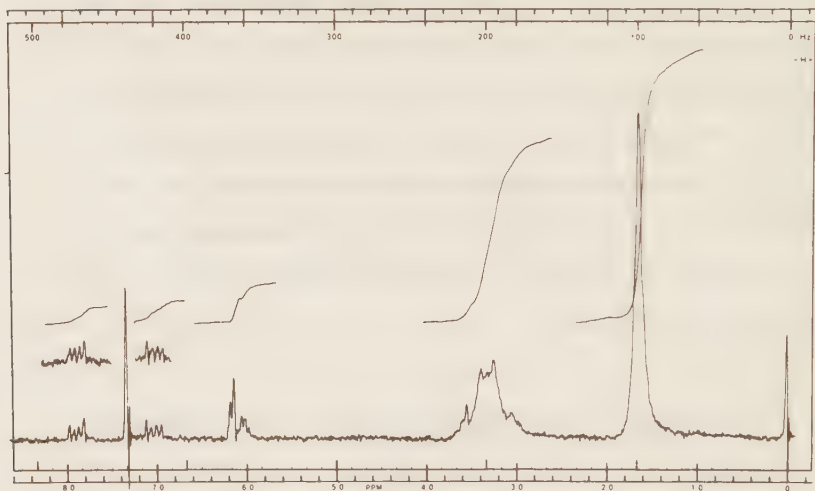
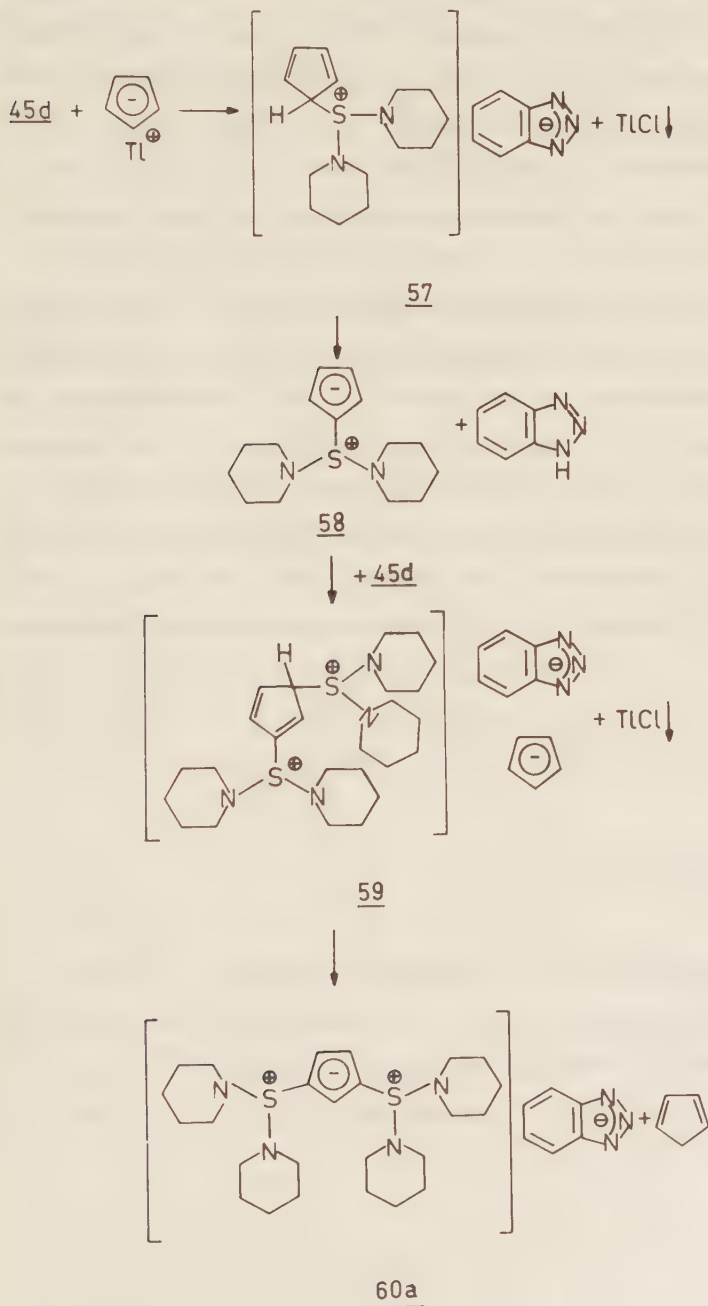


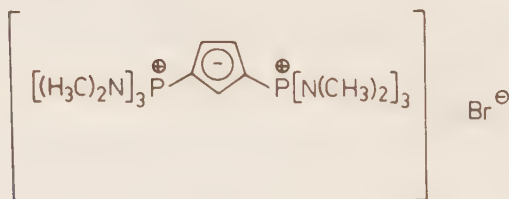
Abbildung 15 : ^1H -NMR-Spektrum von 60a (CDCl_3)

obachten, das einem NH-Proton entsprach. Außerdem war noch ein bei 5.9 ppm zentriertes Multiplett zu sehen, das im 100 MHz- ^1H -NMR-Spektrum als AB_2 -System mit J_{AB} 2.5 Hz analysiert werden konnte. Diese Daten und die Intensitätsverhältnisse der Signale deuten auf eine Struktur 60a hin, die auch durch die Elementaranalyse bestätigt wird.

Der vermutliche Reaktionsablauf ist in folgendem Schema wiedergegeben.

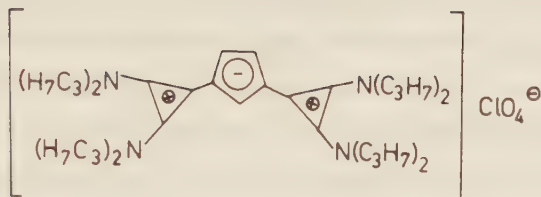


Zunächst wird in der erwarteten Weise über das Sulfoniumsalz 57 das Ylid 58 gebildet, das aber sofort zum Disulfoniumsalz 59 weiter reagiert. Dieses wird dann im letzten Schritt durch das Cyclopentadienanon zu 60a deprotoniert, das in einer Ausbeute von ca 60 % entsteht. Überraschenderweise verläuft also die Zweitsubstitution unter den gewählten experimentellen Bedingungen schneller als die Ylidbildung. Dies kann damit zusammenhängen, daß das Ylid 58 wahrscheinlich in Dichlormethan gelöst vorliegt und somit die Reaktion in homogener Phase schneller verläuft als die Substitution des suspendierten Cyclopentadienylthalliums. Jedenfalls waren auch bei zweifachem Überschuß an Cyclopentadienylthallium keinerlei Anzeichen für eine Bildung von 58 zu sehen. Es wurde immer ausschließlich das Salz 60a erhalten. Die Synthese eines entsprechenden Phosphor-Systems 61 war Yoshida ⁷⁰⁾ auf einem gänzlich anderen Weg mit Hexamethyltriaminophosphin und Dibromcyclopenten gelungen.



61

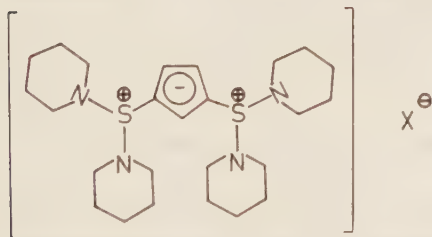
Ebenfalls von Yoshida und Mitarbeitern stammt die Synthese des Calicenderivates 62, das aus Cyclopentadienylnatrium und dem entsprechenden Chlorcyclopropeniumion zugänglich ist ⁷¹⁾. Bei der Darstellung von 62 konnte Yoshida ebenfalls nicht das monosubstituierte



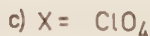
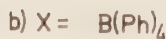
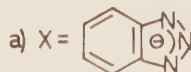
62

Produkt erhalten, weil auch hier offensichtlich die Reaktionsgeschwindigkeit der Zweitsubstitution größer war, als die Bildung des Calicens.

Für weitere Untersuchungen des mesomeren Kations in 60a erschien es sinnvoll, ein anderes Anion zu finden. Zunächst stellten wir das Tetraphenylborat 60b dar, das aber keinerlei Vorteile brachte. Als geeignetes Anion erwies sich dann das Perchlorat, das für die üblichen spektroskopischen Methoden keine störenden Signale aufweist. Zur Darstellung von 60c wurde das Benzotriazol 60a in Methanol gelöst und mit einer gesättigten methanolischen Lösung von Lithiumperchlorat versetzt. Nach kurzer Zeit fiel 60c kristallin



60



aus. Die farblosen Kristalle waren sofort analysenrein. Im ^1H -NMR-Spektrum von 60c sind die Linien für die 5-Ringprotonen näher zusammengerückt, die starke Aufspaltung im Benzotriazolot sollte also auf einen ASIS-Effekt des Anions zurückzuführen sein. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die Aufnahme des Perchlorats in $[\text{D}_5]$ Pyridin zum gleichen Aufspaltungsmuster führt. Die Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigen die angegebene Struktur mit Signalen für die Ylid-Kohlenstoffe bei 99.8 ppm, für C-2 bei 111.6 ppm und für C-4 und C-5 bei 112.9 ppm.

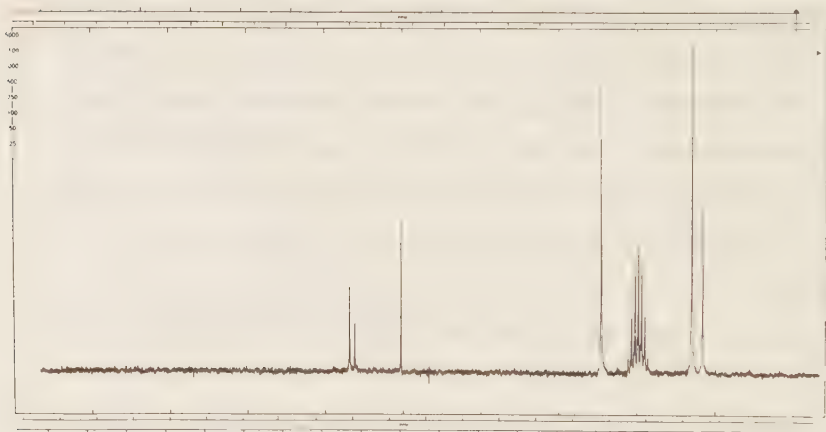


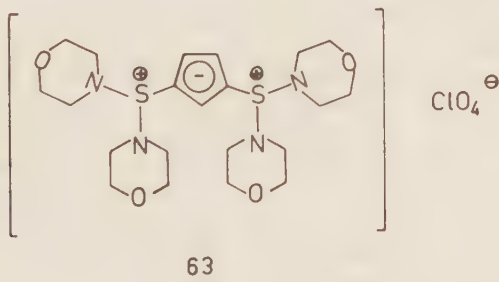
Abbildung I6 : ^{13}C -NMR-Spektrum von 60c ($[\text{D}_6]$ DMSO)

Auf die gleiche Weise versuchten wir nun Verbindungen mit Dimethylamin und Morpholin als Aminosubstituent darzustellen. Überraschenderweise ließ sich aber in beiden Fällen kein Benzotriazolot ausfällen. Zwar entstand auf Ätherzusatz ein öliges Niederschlag, der

sich aber schnell zersetzte. Daher versuchten wir die Kationen sofort als Perchlorate abzufangen. Hierzu boten sich zwei Verfahren an :

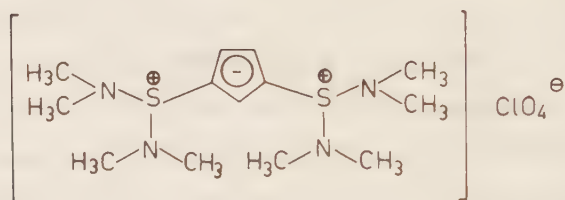
- 1) Die direkte Umsetzung mit einem in Dichlormethan löslichen Perchlorat, wie Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP),
- 2) das Ausschütteln mit der wässrigen Lösung eines Perchlorats, wie Lithiumperchlorat.

Für die genannten Verbindungen erwies sich die zweite Methode als die bessere. Wie zuvor beschrieben wurden die Azasulfoniumsalze aus Thio-4,4'-bismorpholin bzw. Thio-N,N-bisdimethylamin und Chlorbenzotriazol hergestellt, mit Cyclopentadienylthallium versetzt und nach einer Stunde vom ausgefallenen Thalliumchlorid befreit. Danach wurde das Filtrat mit einer gesättigten Lithiumperchlorat-Lösung ausgeschüttelt. Aus der organischen Phase kristallisierten die Perchlorate 63 und 64 nach Zusatz von Äther in ca 20 % Ausbeute aus. Auffallend war hier bei der ^1H -spektrosko-



pischen Untersuchung, daß die Protonen des Cyclopentadienringes im Gegensatz zu 60a bzw. 60c als leicht an der Basis verbreitete Singulett erschienen, die weder durch Pyridinzusatz noch im

100 MHz-Spektrum weiter aufgelöst werden konnten. In weiteren Ver-



64

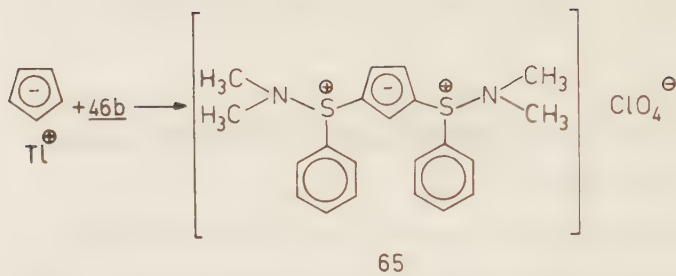
suchen wurde auch noch die analoge Reaktion mit Azasulfoniumsalzen des Succinimids als Ausgangsverbindung getestet. Auch hier ließen sich über die Ausschüttelung mit Lithiumperchlorat die Verbindungen 60c, 63 und 64 isolieren. Jedoch war die Reinheit der angefallenen Salze geringer.

Im Anschluß an die vorangegangenen Versuche, wollten wir auch das Reaktionsverhalten von Cyclopentadienylnatrium anstelle der Thalliumsalze überprüfen. Während das Thalliumsalz nur als Suspension eingesetzt werden kann, ist das Natriumsalz weitgehend in Tetrahydrofuran löslich. Wir hofften, durch die Zugabe des Azasulfoniumsalzes zu einer Lösung von überschüssigem Cyclopentadienylnatrium in Tetrahydrofuran bessere Bedingungen für eine Monosubstitution des Anions zu schaffen. Hierzu wurde aus Natriumhydrid und Cyclopentadien in Tetrahydrofuran das Salz hergestellt und bei -30°C das Azasulfoniumsalz 45c mit Hilfe einer flexiblen Nadel mit Inertgas hinübergepumpt. Die Aufarbeitung dieser Ansätze, bei denen mit verschiedenen Verhältnissen Cyclopentadienylanion/Azasulfoniumsalz gearbeitet wurde, konnte nur beim Verhältnis 1:1 in verschwindender

Ausbeute ($\sim 1\%$) das Salz 60a isoliert werden. Dagegen ließ sich das gewünschte Ylid 58 auch auf diesem Wege nicht herstellen.

3.5.2. Reaktionen mit S-Amino-S-alkyl- und S-Amino-S-aryl-aza-sulfoniumsalzen

Nach den Ergebnissen der Reaktionen von Diaminoazasulfoniumsalzen mit Cyclopentadienylthallium erschien es uns sinnvoll, die Substanzklasse der Bis-sulfoniumcyclopentadienylide weiter zu untersuchen und zunächst einmal die Synthese von Derivaten anzustreben, die nur einen Aminosubstituenten am Schwefel tragen. Entsprechende Ausgangsverbindungen sind leicht aus Sulfenamiden und N-Chlorsuccinimid zugänglich ⁶⁴⁾, und ihre Umsetzung mit anderen CH-aciden Verbindungen zu stabilen Yliden ist bereits beschrieben ⁶⁷⁾. Die anfänglich durchgeführten Versuche mit Methylsulphenylamid scheiterten, obwohl eine Reaktion mit dem Cyclopentadienylthallium eingetreten war, wie aus der Verfärbung des Reaktionsansatzes und an der Bildung von Thalliumchlorid eindeutig erkennbar war. Die Aufarbeitung führte jedoch nicht zu definierten Substanzen. Dagegen ließ sich Phenylsulphenylamid glatt über das Sulfoniumsalz 46b zum Bis-sulfoniumcyclopentadienylid umsetzen, das wieder durch die Ausschüttel-Methode als Perchlorat 65 isoliert werden konnte. Durch die beiden unsymmetrisch substituierten Sulfoniumgruppen hat die Substanz zwei chirale Zentren mit gleichen Liganden, so daß eine Mesoform und ein Racemat auftreten sollte, für die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum je eine Gruppe von Signalen zu erwarten sind. Entsprechend finden wir



im 100 MHz-¹H-NMR-Spektrum bei 7.18 ppm bzw. 7.22 ppm zwei Triplets für 2-H und bei 6.57 ppm und 6.55 ppm zwei Dubletts für 4-H und 5-H (siehe Abbildung 17) ⁺).

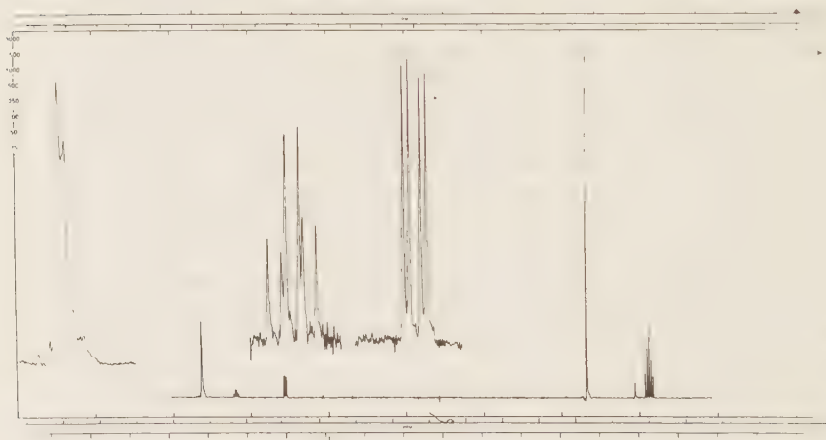
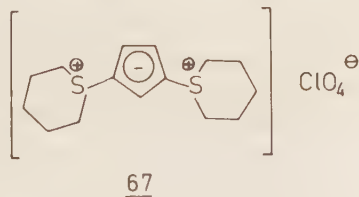
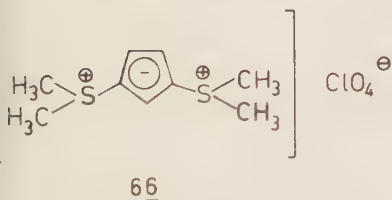


Abbildung I7: ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) von 65 [D_3] Acetonitril
(Cyclopentadienyl-Protonen im Ausschnitt vergrößert)

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man das Auftreten beider Spezies. So finden sich jeweils zwei Signale für die Ylidkohlenstoffe und den Kohlenstoff des Phenylringes, der am chiralen Schwefel gebunden ist. Auf die genaue Zuordnung zur Meso- bzw. Racemform wurde verzichtet, da sich für die Problemstellung der Arbeit hieraus keine neuen Aspekte ergaben.

3.5.3. Reaktionen mit S,S-Dialkylazasulfoniumsalzen

In den folgenden Versuchen konnte gezeigt werden, daß auch S,S-Dialkylazasulfoniumsalze in der gleichen Weise reagieren, wie die bisher verwendeten Aminoazasulfoniumsalze. Dimethylsulfid wurde wie die anderen Sulfidkomponenten zuvor mit Chlorbenzotriazol in Dichlormethan umgesetzt und Cyclopentadienylthallium zugegeben. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung rot und Thalliumchlorid fiel aus. Auch hier war nur die Isolierung des Perchlorats 66 möglich, wobei sich diesmal die Zugabe einer TBAP-Lösung in Dichlormethan als die bessere Aufarbeitungsmethode erwies. Diese Arbeitsweise führte aber bei der Verwendung von Tetrahydrothiopyran als Sulfidkomponente zur Zersetzung des Bis-sulfoniumcyclopentadien-



ylids. Hier konnten wir 67 nur über das Ausschütteln mit Lithiumperchlorat-Lösung isolieren. Beide Verbindungen 66 und 67 fielen in Ausbeuten von etwa 40 % an. Diese Salze zeigen im ^1H -NMR-Spektrum ein A_2X -System für die Protonen des Cyclopentadienringes mit einer Kopplungskonstanten $J_{AB} = 2.5 \text{ Hz}$.

In der gleichen Weise setzten wir auch Tetrahydrothiophen um und erhielten nach Ausschütteln mit Lithiumperchlorat-Lösung eine kristalline Substanz, die im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Singulett für die Protonen des Cyclopentadienringes zeigte. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Abbildung I8) finden wir für die Kohlenstoffe dieses Ringes

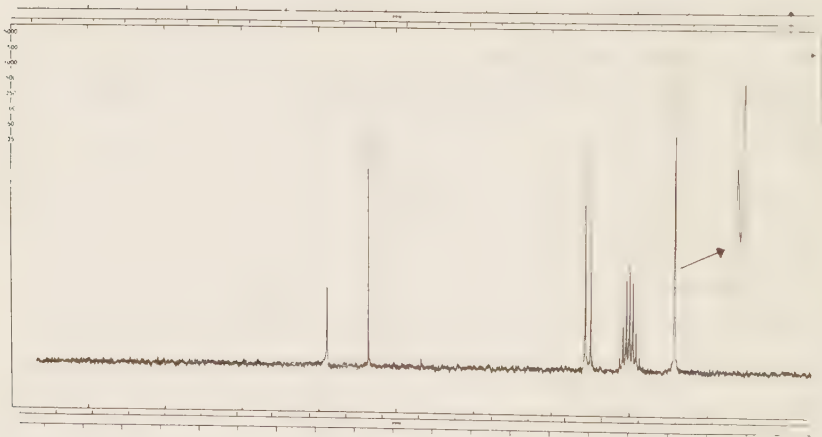
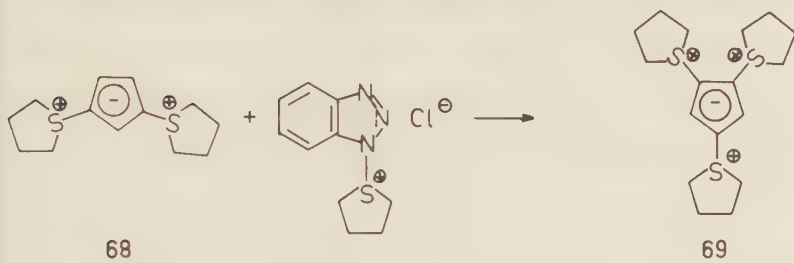


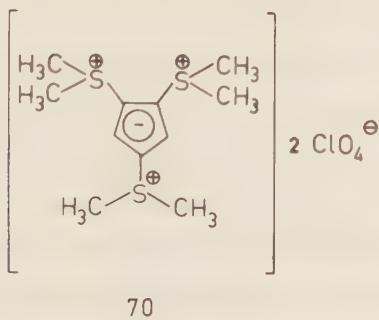
Abbildung I8 : ^{13}C -NMR-Spektrum von 69 $[\text{D}_6]$ DMSO

auch nur zwei Signale, während für eine Struktur 68 nach bisheriger Erfahrung drei Resonanzen auftreten sollten. Die Kohlenstoffe der Tetrahydrothiophenringe ergeben vier Signale im Gegensatz zu den erwarteten zwei für 68. Dagegen war die Struktur des dreifach subs-

tituierten Cyclopentadienylanions 69 mit diesen Daten vereinbar und konnte auch durch die Elementaranalyse abgesichert werden.

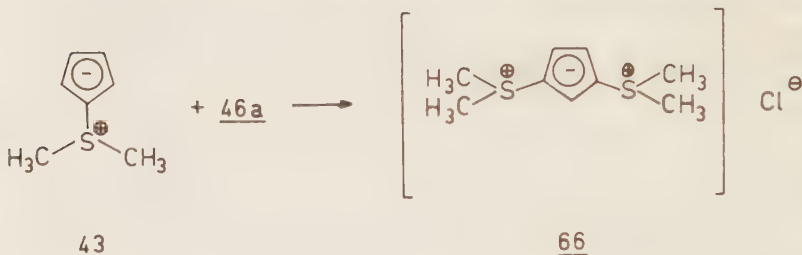


Überraschend blieb die Reaktion in diesem Falle nicht auf der Stufe 68 stehen, sondern wurde durch ein weiteres Molekül Azasulfoniumsalz zu 69 substituiert. Auch Versuche mit großem Überschuß an Cyclopentadienylthallium führten ausschließlich zu 69. Dagegen ist eine dreifache Substitution mit der Dimethylsulfoniumgruppe wesentlich schwieriger durchzuführen. Selbst als wir den dreifachen Überschuß an Azasulfoniumsalz nahmen, konnten wir nur ein Gemisch an zweifach und dreifach substituierten Verbindungen erreichen, aus dem das selbst in Dimethylsulfoxid nur schwerlösliche



Perchlorat 70 zuerst ausfiel. Aus der Mutterlauge war anschließend

66 erhältlich. Weitere Versuche zeigten, daß 66 auch von DMSC ausgehend zugänglich ist, das mit dem Azasulfoniumsalz 46a umgesetzt wird. Diese Reaktion verläuft aber wesentlich langsamer als die



Umsetzung von 46a mit dem Cyclopentadienylthallium, die durch die ständige Entfernung des Thalliumchlorids aus dem Gleichgewicht noch eine beachtliche Beschleunigung erfährt.

In diesem Zusammenhang war natürlich auch hier die Frage von Interesse, wie die Reaktion des Azasulfoniumsalzes 46a mit Cyclopentadienylnatrium verläuft, und ob auf diesem Wege 43 abzufangen ist. Wir bereiteten in der üblichen Weise aus Natriumhydrid und Cyclopentadien das Natriumsalz und gaben die Lösung des S,S-Dimethylazasulfoniumsalzes in Dichlormethan hinzu. Bei der Umsetzung im Verhältnis 1:1 ließ sich in sehr geringer Ausbeute (ca 5 %) 43 isolieren. Das Salz 66 konnte dagegen niemals erhalten werden.

Man kann also feststellen, daß für die Synthese von Salzen des Typs 60, 65 oder 66 das Cyclopentadienylthallium das Reagenz der Wahl ist, während unsubstituierte Ylide wie 43 oder 58 auf diesem Wege nicht zugänglich sind. Das Cyclopentadienylnatrium ist für beide Substanzklassen als Ausgangsverbindung ungeeignet.

Eine generelle, in allen Fällen befriedigenden Aufarbeitungsmethode konnte von uns nicht gefunden werden, vielmehr waren die Bedingungen zur Isolierung der einzelnen Verbindungen sehr verschieden. Während die Dipiperidino-Verbindung in hoher Ausbeute als Benzotriazolot 60a isoliert und von dort fast quantitativ zum Perchlorat 60c umgewandelt werden konnte, führte die bei den übrigen Verbindungen notwendige direkte Umsetzung zum Perchlorat zu relativ hohen Verlusten. So ließen sich die S-Dialkylderivate in nur 30 - 40 % Ausbeute als Perchlorate isolieren. Bei den Aminoderivaten 64 und 65 waren die Ergebnisse mit ca 20 % Ausbeute noch schlechter. Auch läßt sich das Verfahren, wie man die Salze in Perchlorate überführt, nicht verallgemeinern. In den meisten Fällen war das Ausschütteln mit Lithiumperchlorat-Lösung die beste Methode. Im Falle von 66 führte aber dieses Verfahren nur zu stark verunreinigten Produkten und hier war die Ausfällung mit TBAP in Dichlormethan vorzuziehen. Nach unseren Erfahrungen sind die manchmal unbefriedigenden Ausbeuten weniger auf Nebenreaktionen zurückzuführen als vielmehr durch Aufarbeitungsschwierigkeiten bedingt.

3.6. Spektroskopische Untersuchungen

Einige spektroskopische Daten, die zur Strukturaufklärung einzelner Verbindungen wichtig waren, sind bereits in den vorhergehenden Abschnitten genannt. Im folgenden sollen die Spektren noch einmal im Zusammenhang diskutiert werden. Da stehen folgende Fragen im Vordergrund, zum einen, ob die Annahme richtig ist, daß es

sich bei den synthetisierten Verbindungen um 1,3 substituierte Cyclopentadienylidsalze handelt, zum zweiten, wie die chemische Verschiebung durch die Anzahl der Substituenten beeinflusst wird und schließlich welche Einflüsse Aminogruppen am Schwefel ausüben.

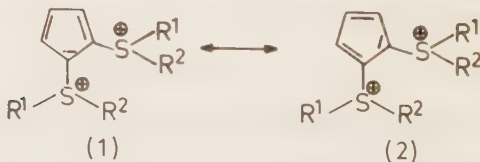
3.6.1. ^1H -NMR-Spektren

Die Daten der ^1H -NMR-Spektren sind in Tabelle 7 aufgeführt. Für die Frage, ob hier eine 1,2- oder eine 1,3-Substitution vorliegt, gelten die gleichen Überlegungen, die wir auch für die Fulvene (siehe Seite 25) angestellt haben. Im vorliegenden Fall tritt wegen der symmetrischen Substitution des Cyclopentadienringes nur eine Kopplungskonstante auf.

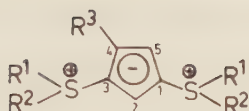


C

Für die beiden Möglichkeiten C und D ist durch die Gleichartigkeit der Substituenten eine gleiche Beteiligung der Formen (1) und (2)



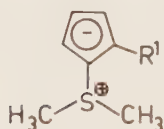
D



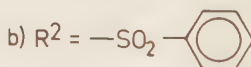
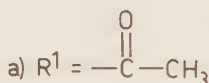
Verb.	R ^I	R ²	R ³	δ(2-H)	δ(4-H,5-H)	δ(R)	J _{2,4}
<u>66</u>	-CH ₃	CH ₃	H	6.86 (t)	6.50 (d)	2.98 (s)	2.5
<u>67</u>	- (CH ₂) ₅ -		H	6.90 (t)	6.53 (d)	2.00 (bm) 3.38 (bm)	2.5
<u>64</u>	-N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	6.15 (s)	6.15 (s)	3.03 (s)	-
<u>60c</u>			H	6.00 (m)	6.13 (m)	1.46 (bm) 3.25 (bm)	-
<u>63</u>			H	6.23 (s)	6.23 (s)	3.50 (bm)	-
<u>65</u>	-N(CH ₃) ₂		H	7.35 (t) 7.38 (t)	6.63 (d)	2.76 (s) 7.72 (s)	2.3
<u>70</u>	-CH ₃	CH ₃	$\text{-S}^+(\text{CH}_3)_2$	7.43 (s)	-	3.16 (s)	-
<u>69</u>	- (CH ₂) ₄ -	-		7.00 (s)	-	2.33 (bm) 3.38 (bm) 3.78 (bm)	-

Tabelle 7 : ¹H-NMR-Spektren von Bis-sulfonium-cyclopentadienyliden

zu erwarten. Im Fall C ist also nur die ${}^4J_{2,4}$ zu beobachten, die der Kopplungskonstanten $J_{I,4}$ bei den Fulvenen gleichen Substitutionstyps entspricht. Die Werte hierfür lagen zwischen 2.0 Hz und 2.6 Hz. Dagegen sollte für D die Kopplungskonstante ${}^3J_{3,4}$ analog derjenigen für die Fulvene einen Wert von über 3.5 Hz haben (vergleiche Seite 25). Für das C analoge Phosphonium-System 62 ermittelte Yoshida ⁷⁰⁾ eine Kopplungskonstante von 2.0 Hz. Vom gleichen Autor wurden für 71a und 71b Kopplungskonstanten der vicinalen Protonen von 3.8 Hz ermittelt ⁵⁸⁾. Diese Ergebnisse stehen also in Überein-



71



stimmung mit unserer Annahme und zeigen, daß eine Struktur im Sinne von D nur wenig wahrscheinlich ist.

Vergleicht man nun die S,S'-Tetraalkylverbindungen 66 und 67 mit den Aminoverbindungen, so fällt eine Veränderung im Spinsystem



Abbildung 19 : Signalmuster für die Protonen des Cyclopentadienringes von 66, 63 und 60

für die Protonen des Cyclopentadienringes auf. 66 und 67 zeigen ein deutlich getrenntes A_2X -System, in dem 2-H die stärkste Verschiebung zu tiefem Feld zeigt. In den Dimethylamino- bzw. Morpholinoverbindungen fallen die Resonanzen aller drei Protonen im Signalmuster eines A_3 -Systems zusammen. Das Salz 60 mit dem stärksten basischen Amin als Substituenten weist ein AB_2 -System auf, in dem 2-H gegenüber den beiden übrigen Wasserstoffen bei höherem Feld zur Resonanz kommt. Generell sind die Protonen der Aminoderivate stärker abgeschirmt, als die der Alkylverbindungen. Dieser Effekt soll gemeinsam mit den ^{13}C -NMR-Daten zusammen in folgendem Abschnitt diskutiert werden. Erwartungsgemäß sind die Protonen in den beiden dreifachsubstituierten Verbindungen 69 und 70 besonders entschirmt. Die auffallende paramagnetische Tieffeldverschiebung im Sulfenamid-Derivat 65 ist hauptsächlich auf den Anisotropie-Effekt der Phenylsubstituenten zurückzuführen und kann nicht als Indiz für eine bestimmte Elektronenverteilung im Ring gelten. Besonders auffallend ist dieser Effekt für 2-H, das im Wirkungsbereich beider Aromaten liegt, während 4-H und 5-H jeweils nur von einem Ring betroffen sind. Dementsprechend ist die Verschiebungsdifferenz für diese Protonen gegenüber denen der Verbindung 66 nur 0.13 ppm, für 2-H dagegen beträgt sie ca 0.5 ppm. Auch dieses kann als weiteres Argument für eine 1,3-Substitution genommen werden, da die Verhältnisse bei einer 1,2-Substitution völlig anders liegen sollten.

3.6.2. ^{13}C -NMR-Spektren

In Abbildung 20 sehen wir schematisch die Verschiebung der Ring-

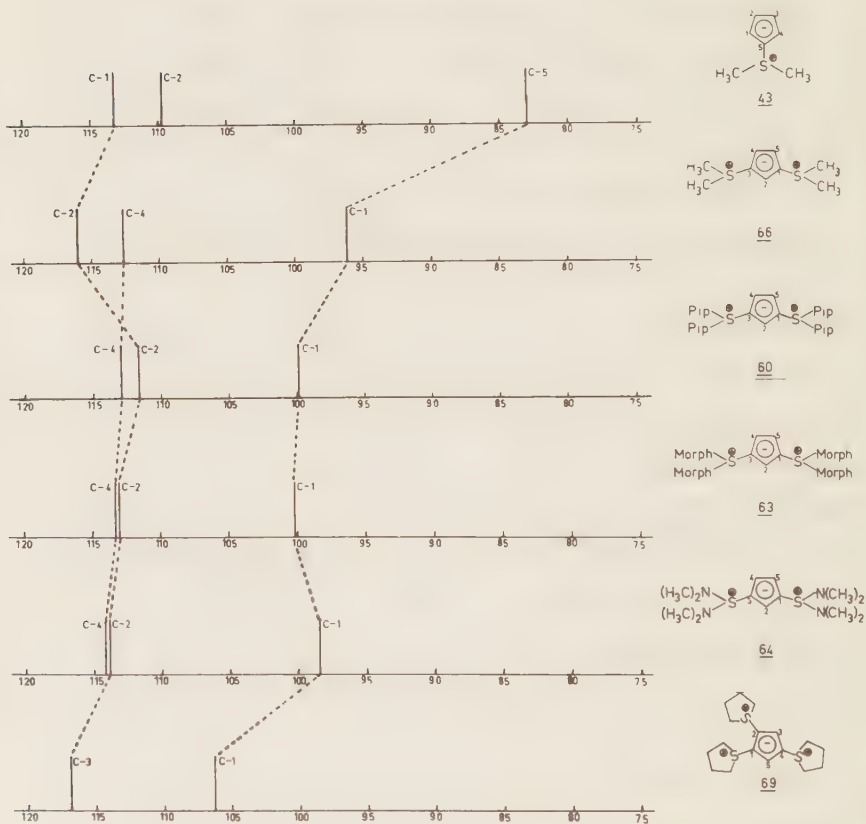


Abbildung 20 : ^{13}C -NMR-Spektren (schematisch)

Kohlenstoffe der synthetisierten Bis-sulfonium-cyclopentadienylide. Zusätzlich wurde als Vergleich noch das Spektrum von 43 aufgenommen. Besonders fällt die große Differenz in der Verschiebung der Ylidkohlenstoffe auf, die eine starke Abhängigkeit von der Anzahl der Sulfoniumgruppen zeigt. So beträgt die Differenz von Sulfoniumylid 43 zum Bis-sulfoniumylid 66 13.2 ppm und von 66 zum Tris-sulfoniumylid 69 weitere 10.0 ppm. Dagegen zeigen die übrigen Ringkohlenstoffe nur geringfügige Unterschiede in der Lage ihrer Resonanzen. So liegt C-2 von 43 fast an der gleichen Stelle wie der entsprechende Kohlenstoff in dem dreifachsubstituierten Derivat 69. Nimmt man als Vergleich das Cyclopentadienylanion hinzu, dessen Kohlenstoffe bei 102.0 ppm zur Resonanz kommen ⁷²⁾, so deuten die gemessenen Werte daraufhin, daß in den Yliddervaten die negative Ladung nicht mehr gleichmäßig im Ring verteilt ist. Bei 43 liegt sie zum größten Teil am Ylidkohlenstoff und bei weiteren Sulfoniumsubstitutionen wird sie zwischen den substituierten Kohlenstoffen verteilt (vergleiche auch Seite 106). So liegt die Resonanz der Kohlenstoffe C-1 und C-3 von 66 noch bei höherem Feld als die des unsubstituierten Cyclopentadienylanions, obwohl 66 insgesamt positiv geladen ist. Die Signale der Atome C-1, C-2 und C-4 des zweifach positiv geladenen Ions 69 erschienen nur unwesentlich stärker bei tieferem Feld als die des Cyclopentadienylanions.

Wenn wir Alkylsulfonium- und Aminosulfonium-Verbindungen miteinander vergleichen, so können wir die gleiche Tendenz beobachten, die auch in den ¹H-NMR-Spektren auftrat. Die Kohlenstoffe C-2 und C-4 bzw. C-5 ändern ihre relative Verschiebung zueinander. Während

in 66 und 67 C-2 bei tieferem Feld als C-4 und C-5 zur Resonanz kommt, so liegen die Signale dieser Kohlenstoffe in 63 und 64 nur 0.3 ppm auseinander, doch erscheint hier schon C-2 bei höherem Feld. Im Piperidinderivat 60 sind die Signale wieder gut getrennt, wobei C-2 deutlich zu hohem Feld verschoben ist. Ein weiterer, wenn auch nicht so deutlicher Effekt, ist in der Verschiebung der Ylidkohlenstoffe zu beobachten. Wie wir schon bei den Malononitril-yriden gesehen haben, ist beim Übergang von Alkylsulfonium- zu Aminosulfoniumylid eine Tieffeldverschiebung (um 7 ppm) zu bemerken. In der Cyclopentadienreihe ist die Verschiebungsdifferenz mit 2 - 3 ppm etwas geringer als bei der Malononitrilreihe. Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß im Ring C-1 bzw. C-3 jeweils nur zur Hälfte an der Ylid-Struktur teilhaben.

Die bisher gesammelten Daten deuten auf eine Stabilisierung der positiven Ladung über den Schwefel hinaus auf die Stickstoffatome hin. Bei den Alkylderivaten ist die negative Ladung des Ringes durch eine Rückbindung zum Schwefel vermutlich an dem jeweiligen Ylid-Kohlenstoff mehr oder weniger fixiert. Aminosubstituenten am Schwefel könnten durch ihren größeren Raumbedarf die Rückbindung zwischen anionischem Kohlenstoff und Schwefel erschweren und außerdem ihrerseits in Wechselwirkung mit den d-Orbitalen des Schwefels treten. Dies hätte zur Folge, daß nun das freie Elektronenpaar im Ring stärker delokalisiert wäre und dementsprechend die Abschirmung des Ylid-Kohlenstoffs kleiner und die der anderen C-Atome größer würde.

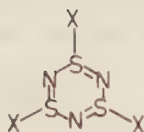
Unsere Vermutungen über eine mögliche S-N-Rückbindung stützten sich bis jetzt auf Effekte, die wir im Cyclopentadienring, also im anionischen Teil des Ylids, beobachteten. Um diese Vermutung zu erhärten, war es aber nötig, im kationischen Teil Anzeichen hierfür zu finden. Eine direkte spektroskopische Messung der Atome, über die sich die positive Ladung im wesentlichen verteilen sollte, nämlich Schwefel und Stickstoff, war mit den uns zur Verfügung stehenden Methoden nicht möglich. Eine weitere Information sollte aber die $^{13}\text{C-H}$ -Kopplungskonstante der Methyl- bzw. Methylengruppe in den Aminresten geben. P. Haake und Mitarbeiter ⁷³⁾ stellten fest, daß die $^{13}\text{C-H}$ -Kopplungskonstante der Methylgruppen in Ammonium-, Sulfonium- und Phosphoniumsalzen deutlich über denen in den entsprechenden Aminen, Sulfiden bzw. Phosphinen lag. So beträgt im Trimethylamin $J_{\text{CH}} \text{ } 131 \text{ Hz}$, im Tetramethylammoniumion dagegen 145 Hz . Dieser Effekt wird dadurch erklärt, daß durch die erhöhte Elektronennegativität des Stickstoffs das Atomorbital des Kohlenstoffs für die CN-Bindung erhöhten p-Anteil erlangt und entsprechend dem Atomorbital für die CH-Bindung erhöhter s-Anteil zukommt, mit dem die Größe der CH-Kopplungskonstanten steigt. P. Haake zeigt in seiner Arbeit auch, daß in N,N-Dimethylamiden die Kopplungskonstante $138 - 139 \text{ Hz}$ beträgt. Er stellt in Übereinstimmung mit anderen Methoden fest, daß die CN-Bindung partiellen CN-Doppelbindungscharakter hat und damit eine positive Partialladung am Stickstoff vorliegt. Unsere Messungen von Thiobisaminen und den entsprechenden Bis-sulfoniumcyclopentadienyliden zeigen einen deutlichen Anstieg in den CH-Kopplungskonstanten, wie aus der nachfolgenden Ta-

belle hervorgeht. Diese Daten sprechen für eine positive Partialladung an den Stickstoffatomen, was unsere Vermutung über eine S-N-Rückbindung stützt.

Verb.	Thiobisamin	Sulfoniumylid	
$(\text{CH}_3)_2\text{N-S-N}(\text{CH}_3)_2$	134.8	139.3	(<u>64</u>)
Pip-S-Pip	134.9	140.0 138.5	(<u>60</u>) (<u>54</u>)
Morph-S-Morph	137.2	142.0	(<u>63</u>)

Tabelle 8 : $\text{I}^3\text{C-H}$ -Kopplungskonstanten in Thiobisaminen und S,S-Diamino-sulfoniumyliden (Angaben in Hz)

Die Frage der S-N-Doppelbindung ist in den letzten Jahren mit oft widersprüchlichen Ergebnissen diskutiert worden ^{74,75)}. Während für anorganische Verbindungen eine Vielzahl von Daten vorliegt, ist das Material für S-N-Bindungen in organischen Molekülen noch recht spärlich. Substanzen, für die partielle S-N-Doppelbindungen diskutiert werden, sind die cyclischen Verbindungen 72a und 72b ^{76,77)}. Hier nimmt man auf Grund des weitgehenden Ausgleichs der Bindungslängen und der fast planaren Struktur der Ringe ein aromatisches $p_{\pi} - d_{\pi}$ - Elektronensystem an. Außerdem weisen die S-N-S-Winkel auf einen sp^2 -hybridisierten Stickstoff hin, wogegen der Schwefel sp^3 -hybridisiert ist. Die Halogenatome nehmen die axiale Stellung ein,

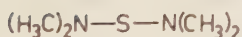


a) $X = Cl$

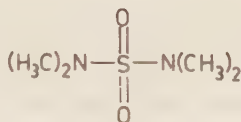
b) $X = F$

72

was eine gleichzeitige Wechselwirkung von freien Elektronenpaaren der Halogene und der Stickstoffatome mit den d-Orbitalen des Schwefels ausschließt, wie aus den relativ langen Bindungsabständen zwischen Halogen und Schwefel zu sehen ist. Der Bindungsabstand zwischen Schwefel und Stickstoff $r(N-S)$ im Thiobisamin 73 wurde über eine Elektronenbeugung bestimmt ⁷⁸⁾ und beträgt $1.686 \text{ \AA}$, was einer Bindungsordnung von 1.0 entspricht. Dagegen ist im Sulfon 74 ⁸⁶⁾ durch den Elektronenzug des Sauerstoffs schon eine deutliche Ver-



73



74

kürzung des Abstandes zu sehen ($r(N-S) = 1.623 \text{ \AA}$) entsprechend einer Bindungsordnung von 1.3. Für den Stickstoff deuten die gemessenen Werte der S-N-C-Winkel in 74 auf eine Mittelstellung des Stickstoffs zwischen sp^2 - und sp^3 -Hybridisierung hin. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit unseren Beobachtungen in den hier synthetisierten Verbindungen. Ein wichtiger Unterschied liegt jedoch darin, daß sich bei den Yliden eine Wechselwirkung der d-Or-

bitale mit drei Liganden gleichzeitig angedeutet. Zwar ist die Bindung zum carbanionischen Zentrum in den Aminosulfoniumyliden deutlich abgeschwächt, aber immer noch vorhanden, wie die Hochfeldverschiebung der Ylid-Kohlenstoffe gegenüber dem Cyclopentadienylanion zeigt. Die relativ hohe CH-Kopplungskonstante in den $N(CH_3)$ -Gruppen ist ein Indiz für die Wechselwirkung mit den Stickstoffatomen. Mehr Details über die räumliche Anordnung der Liganden am Schwefel und damit weitere Argumente für konjugative Wechselwirkungen könnte erst eine Röntgenstrukturanalyse liefern.

3.6.3. Elektronenspektren

Auch die Elektronenspektren sollten darüber Auskunft geben können, ob eine S-N-Rückbindung vorliegt. Wir haben daher einige der von uns synthetisierten Ylidsalze vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgeführt. Man sieht, daß die Aminoderivate gegenüber den Alkylverbindungen eine deutliche Rotverschiebung des längstwelligen Maximums zeigen. Da aber die Art der Übergänge nicht bekannt ist, scheint eine Interpretation der UV-Daten im Hinblick auf die S-N-Bindungsverhältnisse vorerst nicht möglich. Unsere Versuche, die "charge-transfer"-Bande über die Variation der Lösungsmittel zu bestimmen, führte nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Zum einen ist wegen der Salzstruktur der Verbindungen nur ein kleiner Teil an Lösungsmitteln brauchbar und zum anderen sollten die Effekte ohnehin klein sein, denn bei einer intramolekularen Ladungsübertragung beispielsweise von E nach F ist auch der angeregte Zustand noch polarisiert und somit durch polare Lösungsmittel, wenn auch

Verb.	$\lambda_{\max}/\text{nm} (\log \epsilon)$	$\lambda_{\max}/\text{nm} (\log \epsilon)$	Lösungsmittel
<u>66</u>	233 (4.26)	264 (4.18) 267 (4.19)	CH ₃ CN CH ₂ Cl ₂
<u>67</u>	233 (4.24)	266 (4.14) 268 (4.18)	CH ₃ CN CH ₂ Cl ₂
<u>69</u>	246.5 (4.46) 249.5 (4.43)	275.5 (4.18) 276.5 (4.20)	CH ₃ CN CH ₂ Cl ₂
<u>60c</u>	217 (4.29) 236 (4.20) (Schulter)	283 (4.38) 286 (4.40)	CH ₃ CN CH ₂ Cl ₂
<u>64</u>	226 (4.28) 240 (4.19) (Schulter)	286 (4.38) 284.5 (4.41)	CH ₃ CN CH ₂ Cl ₂

Tabelle 9 : Elektronenspektren

nicht in so starkem Maße wie der Grundzustand, stabilisiert. Die von uns gemessenen Differenzen für das längstwellige Maximum beim



E



F

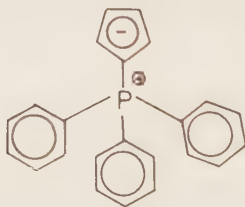
Übergang von Acetonitril zu Dichlormethan betragen etwa 4 nm und liegen somit in der gleichen Größenordnung wie die von Yoshida ver-

gemessene Diphosphoniumverbindung 6I. Yoshida nimmt auch hier eine intramolekulare "charge-transfer"-Bande an. Bei den vom Autor gemessenen und genauer berechneten Spektren der Ylide Ia und Ib sind die Differenzen jedoch erheblich höher. Wir glauben daher, daß eine Aussage über eine S-N-Wechselwirkung an Hand der Elektronenspektren erst bei einer genaueren theoretischen Analyse möglich ist.

4. Sulfoniosubstituierte Triphenylphosphoniumcyclopentadienylide

4.I. Umsetzungen von Azasulfoniumsalzen mit Triphenylphosphoniumcyclopentadienylid (75)

Die Ergebnisse der Umsetzung von Azasulfoniumsalzen mit Cyclopentadienylthallium und DMSC ermutigten uns, auch die Reaktion von Triphenylphosphoniumcyclopentadienylid ⁷⁹⁾ (TPPC) 75 zu untersuchen.

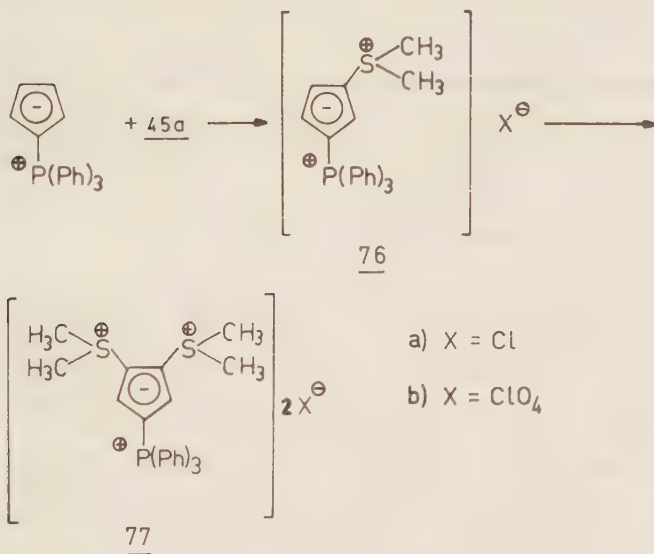


75

Zum einen wollten wir überprüfen, ob auf diesem Wege auch gemischte Ylide zugänglich sind, zum anderen bieten Phosphoniumylide weitere spektroskopische Daten wie die chemische Verschiebung des ^{31}P und die Kopplung von ^{31}P mit ^1H und ^{13}C . Aus diesen Daten erhofften wir uns weitere Informationen über die Ladungsverteilung und die

Bindungsverhältnisse im Ring.

In unseren ersten Versuchen gaben wir TPPC in Dichlormethan gelöst bei -70°C zu einer in der üblichen Weise bereiteten äquimolaren Suspension des Azasulfoniumsalzes 45a. Da Aufarbeitungsversuche zur Isolierung des Chlorids 76a scheiterten, wendeten wir wieder die Ausschüttelmethode mit Lithiumperchlorat-Lösung an. Dabei entstanden Kristalle, deren ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung auf ein Gemisch von mono- und disubstituiertem Phosphoniumylid deutete. Setzte man Azasulfoniumsalz und Phosphoniumylid im Verhältnis 2:1 um, so gelangte man zum Disulfonio-phosphoniumylid 77, das wir ebenfalls als Perchlorat in etwa 30 % Ausbeute isolierten.



Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei 3.05 ppm das Signal der $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen und bei 7.17 ppm treten die beiden Protonen des Cyclopentadien-

ringes als Dublett auf, wobei $^3J_{\text{PH}}$ 5.5 Hz beträgt. Die Protonen der Phenylgruppe erschienen als ein bei 7.6 ppm zentriertes Multiplett. Auch das ^1H -entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt die symmetrische Struktur 22 (siehe Abbildung 2I).

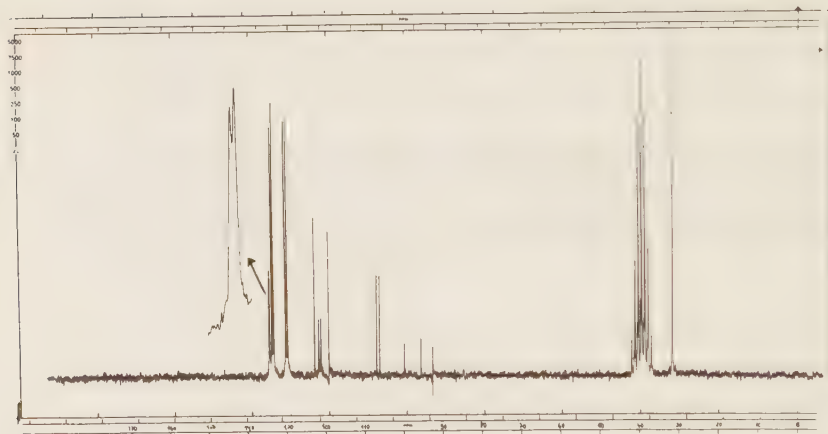


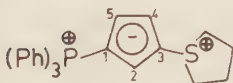
Abbildung 2I : ^{13}C -NMR-Spektrum von 26b $[\text{D}_6]$ DMSO

Wir finden für die Kohlenstoffe des Cyclopentadienringes durch Kopplung mit ^{31}P drei Dubletts bei 97.8 ppm, 106.6 ppm und 125.5 ppm, wobei letztere im "off resonance"-Spektrum weiter aufspaltet. Die beiden übrigen Dubletts gehören damit zu Ylid-Kohlenstoffen, wobei aus der Größe der ^{31}P - ^{13}C -Kopplung zu sehen ist, daß das bei hohem Feld dem Phosphoniumylid-Kohlenstoff entspricht (vergleiche auch die zuordnende Diskussion Seite 106).

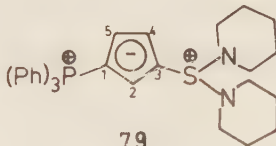
Zur monosubstituierten Stufe gelangten wir durch inverse Reagenz-

zugabe. Wir stellten wie üblich das Azasulfoniumsalz in Dichlor-
methan her und pumpten die Lösung des Salzes portionsweise mit
Argon durch eine flexible Nadel zu der Lösung des TPPC in Dichlor-
methan. Nach der Aufarbeitung zum Perchlorat konnten wir 76b in
50 % Ausbeute gewinnen.

Analoge Versuche unternahmen wir auch mit Tetrahydrothiophen
als Sulfidkomponente. Die Gewinnung der monosubstituierten Stufe
78 gelang uns ebenso wie mit Dimethylsulfid als Ausgangsverbin-
dung. Doch eine große Anzahl von Versuchen, ein zu 76 analoges
disubstituiertes Produkt zu synthetisieren, verliefen erfolglos.
Für dieses überraschende Ergebnis, das im Widerspruch zu allen
Erfahrungen steht, die wir bei der Synthese der Bis- bzw. Tris-
sulfoniumcyclopentadienylide gemacht hatten, konnten wir keine



78



79

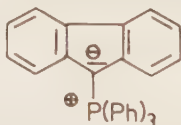
Erklärung finden. Um auch in dieser Reihe ein S-Aminoderivat zu
synthetisieren, setzten wir anschließend das Azasulfoniumsalz 45d
mit TPPC um, wobei wir auch hier mit der inversen Zugabe das bes-
te Ergebnis erzielten. Allerdings gestaltete sich die Isolierung
schwierig, da sich das Produkt während der Aufarbeitung zersetzte,
was an der deutlichen Braunfärbung des Ansatzes kenntlich war.
Die Ausbeute lag aus diesem Grunde unter 10 % der Theorie.

4.2. Spektroskopische Untersuchungen

4.2.I. ^{13}C -NMR-Spektren

4.2.I.I. Chemische Verschiebung

^{13}C -NMR-Spektren von Phosphorverbindungen sind in mehreren Arbeiten unter anderem von Gray untersucht worden, von denen sich zwei auch mit Phosphoniumyliden beschäftigen ^{6a,b)}. Er kommt zu dem Ergebnis, daß in allen Phosphoniumyliden die negative Ladung hauptsächlich am Ylid-Kohlenstoff lokalisiert ist. Dies gilt auch für stabilisierte Ylide, wie TPPC, dessen Ladung man sich lange Zeit weitgehend im Ring delokalisiert vorstellte ⁵⁾. Als Hauptargument führt Gray die starke Hochfeldverschiebung des Ylid-Kohlenstoffes (78 ppm) in TPPC gegenüber dem unsubstituierten Cyclopentadienylanion (102 ppm) an, die zu groß ist, um nur auf einen Substituenten-Effekt zurückgeführt zu werden. Noch stärker ist dies beim Fluorenylid 80 ausgeprägt, für dessen Ylid-Kohlen-



80

stoff das Resonanzsignal bei 58 ppm liegt ^{6a,b)}, also weit unterhalb des Bereiches, in dem man Signale für übliche sp^2 -Kohlenstoffe erwartet. Auch die schon erwähnte Rechnung von Yoshida ^{1,2)} und die Röntgenstrukturanalyse von Ammon ⁷⁾ weisen ja noch einen gewissen Ylid-Anteil für 75 aus und stehen daher mit der Aussage von Gray im Einklang. Auch eine kürzlich erschienene Arbeit von

Schweizer und anderen ⁸³⁾ zeigt, daß auch in stabilisierten Yli-
den nur eine mäßige Delokalisierung der negativen Ladung stattfin-

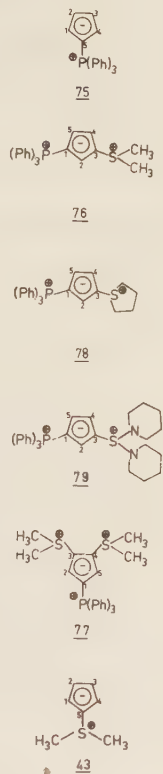
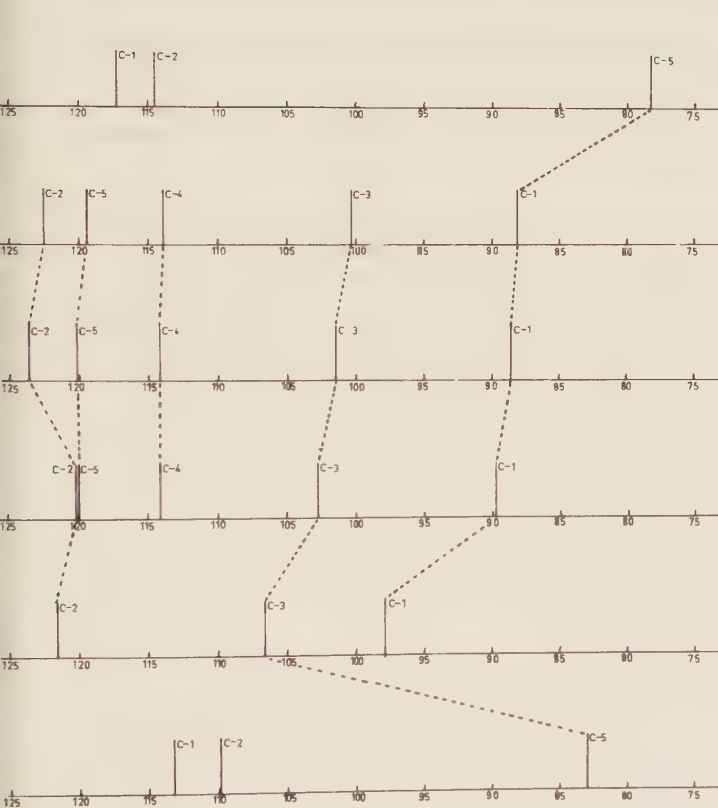


Abbildung 22 : ¹³C-NMR-Spektren (schematisch)

det. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Ylid-Kohlenstoffe in den von uns synthetisierten Verbindungen (siehe Abbildung 22), so erkennt man den gleichen Trend, den wir schon bei den Bis-sulfoniumcyclopentadienyliden sehen konnten. Geht man dabei vom TPPC als Grundkörper aus, so bewirkt die Einführung einer Sulfoniumgruppe eine Tieffeldverschiebung von ca 10 ppm für den Phosphoniumylid-Kohlenstoff, diese beträgt weitere 10 ppm, wenn man zum Bis-sulfonio-phosphoniumcyclopentadienylid 77 übergeht. Für die C-Atome der Sulfoniumylid-Zentren gilt wieder die gleiche Tendenz. Allerdings ist hier festzustellen, daß im Vergleich zum DMSC die formale Einführung der Phosphoniumgruppe auf den Sulfonium-Kohlenstoff eine stärkere Tieffeldverschiebung ausübt (18 ppm) als die Einführung einer zweiten Sulfoniumgruppe (10 ppm), wie die Verbindungen 76 und 66 erkennen lassen. Für die beiden dreifach substituierten Ylide 69 und 77 sind die Werte für die chemische Verschiebung der Sulfoniumylid-C-Atome wieder gleich.

Für die Zuordnung der übrigen Kohlenstoffatome gingen wir von folgenden Überlegungen aus :

- 1) Das Kohlenstoffatom zwischen zwei Ylid-Zentren sollte bei tiefstem Feld liegen, da dies bei den Bis-sulfoniumcyclopentadienyliden mit Ausnahme der Aminoderivate und auch für das Diphosphoniumylid 61 gilt, wie eine Rechnung von Yoshida ⁷⁰⁾ ergeben hat.
- 2) Das dem Sulfoniumylid-Zentrum benachbarte C-4 sollte bei höherem Feld zur Resonanz kommen als C-5, das dem Phosphoniumylid-Zentrum benachbart ist. So ergibt sich für die unsymmetrisch substituierten Verbindungen 75, 77 und 78 folgende Reihenfolge :



Kopplungskonstanten (siehe Abschnitt 4.2.I.2.) bestätigt wird. Auch hier können wir im Vergleich der S-Alkyl- und S-Aminoverbindungen sehen, daß durch die Piperidinogruppe am Schwefel eine Hochfeldverschiebung von C-2 bewirkt wird, die allerdings im Gegensatz zu den Bis-sulfoniumyliden nicht so stark ist, daß dadurch die festgestellte Reihenfolge in der Verschiebung geändert wird.

4.2.I.2. $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten

Die Werte für die $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

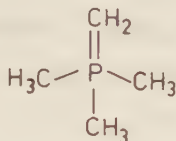
Für die Größe der Kopplungskonstanten zwischen direkt gebundenen Atomen sind im wesentlichen zwei Faktoren entscheidend: s-Charakter der an den Bindungen beteiligten Orbitale und Polarisierung der Bindung^(80,81). Die entwickelten Theorien gelten aber streng nur für Elemente der ersten Reihe. Zwischen s-Charakter und $J^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ wurden gute Korrelationen gefunden⁽⁸³⁾. Aus unseren Daten geht zweifelsfrei hervor, daß in den Sulfoniumphosphoniumyliden sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffe und sp^3 -hybridisierte Phosphoratome gebunden sind. Dagegen sind die Effekte, die man auf Grund der Polarisierung der P-C-Bindung erwarten sollte, hier nicht erkennbar. In diesem Sinne stellt auch Gray^(6a,b) heraus, daß von der Theorie her eigentlich die Kopplungskonstante für die Bindung des Phosphors zum Phenylkohlenstoff die größere sein sollte. In Wirklichkeit ist der Betrag für die Kopplung zum Ylid-Kohlenstoff jedoch deutlich höher.

Cyclopentadienylidteil				Phenylteil			
Verb.	J_{CP}	J_{CCP}	J_{CCCP}	J_{CP}	J_{CCP}	J_{CCCP}	J_{CCCCP}
<u>75</u>	113.1	15.8	18.3	89.7	9.9	12.2	2.9
<u>76b</u>	111.5	15.8(C-2) 14.1(C-4)	20.3(C-3) 14.8(C-5)	90.3	10.4	12.3	2.9
<u>78</u>	110.9	16.0(C-2) 14.0(C-4)	20.2(C-3) 15.3(C-5)	90.4	10.4	12.3	2.9
<u>79</u>	110.7	16.7(C-2) 14.9(C-4)	19.7(C-3) 15.3(C-5)	90.5	10.3	12.4	3.0
<u>77b</u>	107.5	14.7	17.7	91.0	10.5	12.8	2.6

Tabelle 10 : $I^3_C-^{31}P$ -Kopplungskonstanten

In unserer Reihe sinkt ferner J_{P-C} (Cyclopentadien) bei steigender Sulfoniosubstitution. Wenn man das Konzept der Bindungspolarisierung zu Grunde legt, wäre hier ein Anstieg zu erwarten. Vielmehr scheint das Maß der $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Rückbindung nicht nur ein wichtiger Faktor für die chemische Verschiebung des Ylid-Kohlenstoffs zu sein (vergleiche Diskussion Seite 94) sondern sie beeinflusst wohl auch die Größe der $I^3_C-^{31}P$ -Kopplungskonstanten. So finden wir immer dann, wenn man nur sehr geringe Delokalisierung des freien Elektronenpaares annehmen kann, hohe Abschirmung des Ylid-Kohlenstoffes und große $I^3_C-^{31}P$ -Kopplungen. Als Beispiel aus der Literatur sei hier noch das Fluorenylid 80 angeführt, bei dem der Ylid-Kohlen-

stoff bei 53 ppm zur Resonanz kommt und $J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}$ 128.7 Hz beträgt ^{6a,b)}, während Schmidbaur ⁸²⁾ bei dem nicht stabilisierten Ylid 81 7.8 ppm für die Verschiebung des Kohlenstoffes und 148 Hz



81

für $J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}$ fand.

Tabelle 10 zeigt weiter, daß die Kopplungskonstanten zu den Kohlenstoffen des Phenylringes nicht durch die Art des Ylidsubstituenten beeinflußt werden. Auch dies steht in Übereinstimmung mit der Literatur.

4.2.2. ^{31}P -NMR-Spektren

Letztlich war es auch von Interesse, ob im ^{31}P -NMR-Spektrum ähnlich große Differenzen in der chemischen Verschiebung auftreten, wie die in den ^{13}C -NMR-Spektren beobachteten. Danach wurden von den Verbindungen 1a, 75 und 76 ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Der Effekt auf die chemische Verschiebung des Phosphors durch die verschieden starke Substitution im Ring ist nur äußerst gering. So finden wir für 1a $\delta(^{31}\text{P}) = 12.9$ ppm, für 75 $\delta(^{31}\text{P}) = 13.4$ ppm und für das disulfoniosubstituierte Ylid 76 $\delta(^{31}\text{P}) = 14.8$ ppm. Gemessen an der möglichen Gesamtausdehnung der Phosphor-Spektren von ca 300 ppm kann man also aus der geringfügigen Tieffeldver-

schiebung keine verlässlichen Aussagen treffen. Allerdings scheint die Resonanzlage von ^{31}P -Signalen nur eine bedingt geeignete Sonde für die Ladungsverteilung im Ring zu sein, da im allgemeinen die Differenz in der Verschiebung zwischen Phosphoniumsalzen und Phosphoniumyliden überraschend klein ist ⁸⁴⁾.

5. Zusammenfassung

Im ersten Teil wurden aus Cyclopentadienylmethylenmalononitrilen Fulvene hergestellt. Es zeigte sich, daß diese Synthesen sehr stark von sterischen Faktoren beeinflusst werden und in den meisten Fällen nur zu C-2 substituierten Fulvenen führen. Der Effekt von -M-Substituenten auf die Bindungsverhältnisse von Fulvenen wurde über die Kopplungskonstante der Ringprotonen am Beispiel der synthetisierten Substanzen diskutiert. Weiter wurden die Rotationsbarrieren für die C-N-Bindungen der dargestellten Fulvene bestimmt und ihre Abhängigkeit von Art und Stellung der Substituenten überprüft.

Bei Deuterierungsversuchen wurde festgestellt, daß die im Verlauf dieser Arbeit erhaltenen Fulvene bevorzugt am C-4 elektrophil angreifbar sind. Dagegen lassen sich unter Basenkatalyse relativ leicht die Protonen der 6-Methylgruppe gegen Deuterium austauschen. Weiter gelang die Thallierung eines C-2-substituierten Fulvens in 3-Stellung, das durch Reaktion mit Kaliumjodid zu einem Jodfulven umgesetzt werden konnte.

Der zweite Teil behandelt die Reaktionen von Thalliumsalzen CH-acider Verbindungen mit Azasulfoniumsalzen zu Yliden. Mit Cyclopentadienylthallium konnten Bis-sulfoniumcyclopentadienylidsalze hergestellt werden. Ihre ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden ausführlich diskutiert. Eine Aminosubstitution am Schwefel führt zu einer verringerten Wechselwirkung zwischen Ylid-Kohlenstoff und Sulfoniumgruppe.

Sulfoniosubstituierte Phosphoniumylide konnten durch Reaktion von Azasulfoniumsalzen mit Triphenylphosphoniumcyclopentadienylid er-

halten werden. Ihre ^{13}C -NMR-Spektren gestatten Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung im Ring.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen:

Sämtliche Umsetzungen mit Cyclopentadienylnatrium und den Natriumsalzen substituierter Cyclopentadiene wurden in wasserfreien Lösungsmitteln und unter Reinstickstoff durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät PE 257 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen, die ^1H -NMR-Spektren wurden durch den Spektrometer Varian A-60-A und F 60 sowie Varian XL-100 registriert, mit dem auch die ^{13}C -NMR-Spektren gemessen wurden. Die Messung der Elektronenspektren erfolgte mit den Geräten Zeiss PMQ II und Beckmann-Acta.

Elementaranalysen wurden mit den I85 Carbon-Hydrogen-Nitrogen Analyser der Firma Hewlett-Packard oder durch die Firma Beetz in Kronach durchgeführt. Der Schwefelgehalt wurde nach der Schöninger-Methode bestimmt. Bei den Perchloraten konnte in den meisten Fällen kein Schwefel bestimmt werden, da die Substanzen bei der Verbrennung verpufften und sich so einem völligen Aufschluß entzogen.

Massenspektroskopische Untersuchungen wurden mit dem Gerät MAT-III der Firma Varian bei 70 eV durchgeführt.

Die Angabe der charakteristischsten Banden in IR-Spektren erfolgt in cm^{-1} . Die Substanzen wurden, wenn nichts anderes vermerkt, als KBr - Preßlinge vermessen.

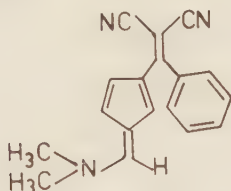
Bei den ^1H -NMR-Spektren wurde die chemische Verschiebung der Signale gegen Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard in ppm (δ -Skala) angegeben (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett). Die Angabe der Multiplizität

der Signale richtet sich nach der Anzahl der aufgelösten Peaks.

Die Angabe der Elektronenspektren erfolgt in $\lambda_{\max} = \text{nm} (\log \varepsilon)$

Spektroskopische Daten werden nur dann im experimentellen Teil angegeben, wenn sie nicht in den Tabellen berücksichtigt sind.

(3-Dimethylaminomethylen)I,4-cyclopentadienyl-phenyl-methylen-
malononitril (I3)



2.2 g (0.01 mol) I,3-Cyclopentadienyl-phenyl-methylenmalononitril (IOb) werden in wenig THF suspendiert und mit 0.1 g (0.011 mol) Dimethylformamid-dimethylacetal übergossen. Nach vier Stunden wird das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Der kristalline grün gefärbte Rückstand wird in wenig Dichlormethan gelöst und auf eine kurze Säule von neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) gegeben. Anschließend wird mit Dichlormethan eluiert. Die rote Fraktion wird aufgefangen und am Rotavapor eingengt. Der gelbe Rückstand wird aus Cyclohexan/Dichlormethan umkristallisiert.

Schmp. : 160°C (gelb-orange Kristalle)

Ausbeute : 1.75 g (64 %)

Analyse : $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (273.3)

Ber. : C 79.10 H 5.53 N 15.37

Gef. : C 79.18 H 5.65 N 15.80

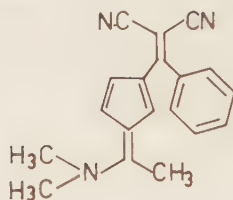
Charakteristische Banden :

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$)

3.45 (s), 3.55 (s) (N- CH_3), 6.9 (m, 3-H, 4-H), 7.5 (m, 1-H,

Phenyl), 7.9 (6-H)

[3(I-Dimethylamino-I-äthyliden)1,4-cyclopentadienyl-phenyl-
methylenmalononitril (I4)



Analog I3 aus 1,3-Cyclopentadienyl-phenyl-methylenmalononitril (I0b) und Dimethylacetamid-dimethylacetal.

Schmp. : 168° C (gelb-orange Kristalle)

Ausbeute : 1.98 g (69 %)

Analyse : C₁₉H₁₇N₃ (287.3)

Ber. : C 79.41 H 5.96 N 14.62

Gef. : C 79.14 H 6.07 N 14.31

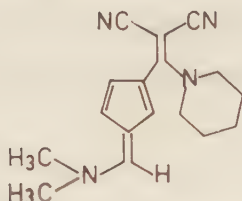
Charakteristische IR-Banden :

2195, 2180 (CN), 1580, 1520 (C=C)

¹H-NMR-Spektrum ([D₆]Aceton) :

2.8 (s, C-CH₃), 3.53 (s, N-CH₃), 6.7 (m, 3-H, 4-H), 6.9 (m, 1-H), 7.4 (m, Phenyl)

(3-Dimethylaminomethylen)1,4-cyclopentadienyl-piperidino-methylenmalononitril (15)



Weg A : Analog I3 aus 1,3-Cyclopentadienyl-piperidino-methylenmalononitril I0c und Dimethylformamid-dimethylacetal.

Schmp. : 160° C (hellgelbe Kristalle)

Ausbeute : 1.93 g (69 %)

Analyse : C₁₇H₂₀N₄ (280.4)

Ber. : C 72.82 H 7.19 N 19.98

Gef. : C 72.29 H 7.21 N 20.05

MS : 280 (81 %, M+), 281 (18 %), 279 (11,5 %), 197 (100 %), 173 (12,6 %), 172 (61,5 %), 171 (25 %), 120 (18 %), 77 (16,5 %)

Weg B : 0.64 g (0.02 mol) einer 75prozentigen Suspension von Natriumhydrid in Paraffin werden unter Stickstoff mit einer Lösung von 2.3 g (0.01 mol) 1,3-Cyclopentadienyl-piperidino-methylenmalononitril versetzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird noch 15 Minuten weitergerührt und dann zu der Mischung 1.8 g (0.01 mol) N,N-Dimethyl-methoxymethyleniminium-methylsulfat (in 5 ml THF gelöst) gegeben. Der Ansatz wird zunächst eine Stunde bei Raumtemperatur und dann eine weitere Stunde bei Siedetemperatur erhitzt. Danach wird überschüssiges Natriumhydrid mit

wenig Methanol zerstört und die Lösung durch eine G3-Fritte filtriert, mit gesättigter Ammoniumchloridlösung ausgeschüttelt, über Siccon getrocknet und am Rotavapor eingedampft. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und wie bei I3 beschrieben weiterbehandelt.

Ausbeute : 1.60 g (57 %)

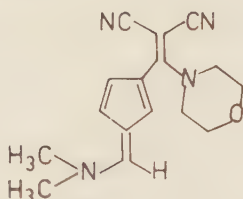
Die nach B erhaltene Substanz stimmt in Schmelzpunkt und spektroskopischen Daten mit der nach A synthetisierten überein.

Weg C : 2.3 g 1,3-Cyclopentadienyl-piperidino-methylenmalononitril (I0c) werden in 50 ml 1,2-Dichloräthan mit 2.5 g (0.01 mol) Thallium(I)äthanolat versetzt, wobei sofort ein bräunlicher Niederschlag entsteht. Man rührt die Mischung noch 15 Minuten und gibt zu der Suspension portionsweise 2.5 g (0.011 mol) N,N-Dimethyl-methylthiomethyleniminiumjodid (29). Dann wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt und durch die Reaktionsmischung ein kräftiger Stickstoffstrom geleitet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und die Lösung mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Siccon getrocknet, eingeengt und wie bei I3 beschrieben über Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) chromatographiert und weiter bearbeitet.

Ausbeute : 1.51 g (54 %)

Die so erhaltene Verbindung stimmt mit denen nach A und B synthetisierten in Schmelzpunkt und spektroskopischen Daten überein.

(3-Dimethylaminomethylen)I,4-cyclopentadienyl-morpholino-methylenmalononitril (I6)



Analog I3 aus I,3-Cyclopentadienyl-morpholino-methylenmalononitril (I0c) und Dimethylformamid-dimethylacetal.

Schmp. : 165° C (hellgelbe Kristalle)

Ausbeute : 1.9 g (68 %)

Analyse : C₁₆H₁₈N₄O (282.4)

Ber. : C 68.06 H 6.42 N 19.84

Gef. : C 67.96 H 6.34 N 19.74

Charakteristische IR-Banden :

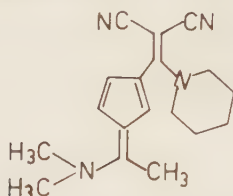
2190, 2170 (CN), 1630, 1520, 1500 (C=C)

¹H-NMR (CDCl₃) :

3.36 (N-CH₃, s), 3.75 (Morph. , s), 6.5 (3-H, 4-H, m), 7.03

(1-H, m), 7.50 (6-H, s)

[3(I-Dimethylamino-I-äthyliden)]I,4-cyclopentadienyl-piperidino-
methylenmalononitril (I7)



Analog I3 aus I0c und N,N-Dimethylacetamid-dimethylacetal.

Schmp. : 159° C (gelbe Kristalle)

Ausbeute : 2.1 g (72 %)

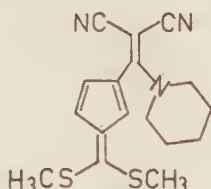
Analyse : C₁₈H₂₂N₄ (294.4)

Ber. : C 73.44 H 7.53 N 19.03

Gef. : C 73.09 H 7.52 N 18.96

MS : 294 (94 %, M⁺), 295 (22,5 %), 293 (12,5 %), 211 (100 %),
186 (32 %), 185 (21,5 %), 135 (14,5 %), 134 (14,5 %), 108 (47.5 %)

[3-Bis(methylthio)methylen]I,4-cyclopentadienyl-piperidino-methy-
lenmalononitril (I9)



Zu dem analog I5 (Weg B) bereiteten Natriumsalz von IOc werden bei 0° C 0.8 g (0.011 mol) Schwefelkohlenstoff in 10 ml THF gelöst getropft. Nach einer halben Stunde werden zu dem Gemisch eine Lösung von 3.I g (0.022 mol) Methyljodid getropft. Man läßt eine Stunde bei 0° C rühren und anschließend noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur. Danach wird überschüssiges Natriumhydrid mit wenig Methanol zerstört und weiter wie bei I5 (Weg B) beschrieben gearbeitet. Man erhält eine zähe rötliche Masse die nochmals mit PSC gereinigt wird (Kieselgel P 254 "Merck" gipshaltig 2 mm, Fließmittel: Cyclohexan/Aceton 1:1). Die gelbe Hauptzone wird mit Dichlormethan eluiert und eingedampft. Der halbfeste rötliche Rückstand wird in der Trockenpistole im Feinvakuum von restlichen Lösungsmitteln befreit.

Ausbeute : 1.7 g (52 %)

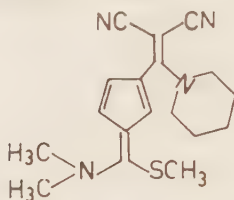
Analyse : $C_{17}H_{19}N_3S_2$ (329.5)

Ber. : C 61.97 H 5.81 N 12.75 S 19.46

Gef. : C 62.17 H 5.77 N 11.35 S 16.11

Bemerkung : Befriedigende Analysenergebnisse für die Heteroatome konnten wahrscheinlich wegen der leichten Zersetzlichkeit der Substanz nicht erreicht werden.

[3(Dimethylamino-methylthiomethylen)]-1,4-cyclopentadienyl-piperi-
dino-methylenmalononitril (21)



Weg A : Zu 0.64 g (0.02 mol) einer Suspension von Natriumhydrid in Paraffin wird unter Stickstoff eine Lösung von 2.3 g (0.01 mol) 10c in 50 ml THF getropft. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird noch 15 Minuten weitergerührt. Danach wird der Mischung portionsweise 3.0 g (0.011 mol) N,N-Dimethyl-bis(methylthio)methyleniminium-jodid (20) gegeben. Dann wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Natriumhydrid wird mit wenig Methanol im Anschluß daran zerstört. Man filtriert die Mischung und schüttelt die klare Lösung mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung aus. Die organische Phase wird über Siccon getrocknet und am Rotavapor eingedampft. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) mit Dichlormethan chromatographiert. Die rotgelbe Fraktion wird aufgefangen und eingedampft. Der gelbe Rückstand wird aus Cyclohexan/Dichlormethan umkristallisiert.

Schmp. : 135° C (gelbe Kristalle)

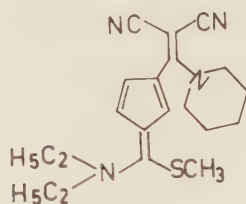
Ausbeute : 2.0 g (61 %)

Analyse : C₁₈H₂₂N₄S (329.5)

Ber. : C 66.22 H 6.79 N 17.16 S 9.82

Gef. : C 65.70 H 6.83 N 17.04 S 9.90

[3(Diäthylamino-methylthiomethylen)]I,4-cyclopentadienyl-piperidinomethylenmalononitril (22)



Analog 2I aus IOc und N,N-Diäthyl-bis(methylthio)methyleniminiumjodid.

Schmp. : 129° C

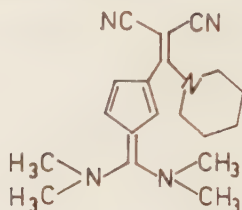
Ausbeute : 2.5 g (71 %)

Analyse : C₂₀H₂₆N₄S (354.52)

Ber. : C 67.76 H 7.39 N 15.80 S 9.04

Gef. : C 67.65 H 7.39 N 16.17 S 8.88

[3-Bis(dimethylamino)methylen]1,4-cyclopentadienyl-piperidino-
methylenmalononitril (24)



Zu dem analog I5 hergestellten Natriumsalz von IOc werden portionsweise 3.0 g (0.001 mol) festes Pentamethylthiuronium-jodid gegeben. Die Mischung wird acht Stunden unter Rückfluß erhitzt und dann analog weiterbehandelt.

Schmp. : 189⁰ C (gelbe Nadeln)

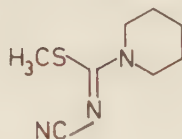
Ausbeute : 0.64 g (25 %)

Analyse : C₁₉H₂₅N₅ (323.2)

Ber. : C 70.56 H 7.79 N 21.65

Gef. : C 70.60 H 7.91 N 22.33

1-Aza-3-thia-1-cyan-2-piperidino-1-buten (25)



37.0 g (0.2 mol) Dimethyl-cyanamidothiokohlensäureester⁸⁷⁾ werden in 100 ml suspendiert und mit 17.0 g (0.2 mol) Piperidin in 20 ml Methanol versetzt. Man rührt zwei Stunden bei Raumtemperatur und erhitzt noch eine Stunde unter Rückfluß und engt dann die Lösung auf ein Drittel ihres Volumens ein. Nach Abkühlen im Eisbad fallen die farblosen Kristalle von 25 aus.

Schmp. : 120° C (Methanol)

Ausbeute : 22.7 g (62 %)

Analyse : C₈H₁₃N₃S (183.3)

Ber. : C 52.43 H 7.15 N 22.93 S 17.49

Gef. : C 52.44 H 7.08 N 23.32 S 17.34

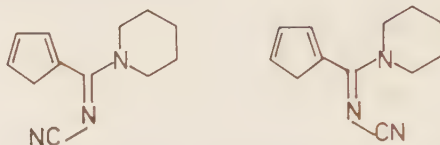
Charakteristische IR-Banden :

2195 (CN) 1530 (C=N)

¹H-NMR (CDCl₃) :

2.8 (SCH₃, s) 1.75 (m), 3.5 (m) (Pip.)

E und Z N^I-Cyan-N²-pentamethylen-1,3-cyclopentadien-carboxami-
din (26)



Zu 6.4 g (0.2 mol) einer Suspension von Natriumhydrid in Paraffin werden unter Reinstickstoff 7.2 g (0.11 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien in 20 ml THF gelöst getropft. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung tropft man eine Lösung von 18.3 g (0.1 mol) 1-Aza-3-thia-1-cyan-2-piperidino-1-buten (25) in 50 ml THF dazu (Eisbad). Man rührt zwei Stunden bei 0° C und erhitzt dann noch eine weitere Stunde unter Rückfluß. Danach wird überschüssiges Natriumhydrid mit wenig Methanol zerstört und die Reaktionsmischung filtriert. Die rote Lösung wird am Rotavapor eingedampft und der halb feste braune Rückstand wird in Wasser aufgenommen und in eine gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben. Dabei fällt 26 aus. Nach Lösen in CCl₄/CH₂Cl₂ (1:1), Filtration über eine kurze Aluminiumoxidsäule und Einengen der Lösung im Vakuum, wird aus CH₂Cl₂/Cyclohexan umkristallisiert.

Schmp. : 102° C (helle fast farblose Kristalle)

Analyse : C₁₂H₁₅N₃ (201.3)

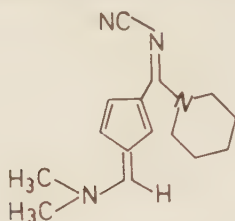
Ber. : C 71.61 H 7.51 N 20.88

Gef. : C 71.60 H 7.58 N 20.88

Charakteristische IR-Banden :

2170 (CN) 1540 (C=N)

N^I-Cyan-N²-pentamethylen(3-dimethylaminomethylen)I,4-cyclopentadien-carboxamidin (27)



Weg A : Analog I5 (Weg A) aus 26 und Dimethylformamid-dimethyl-acetal.

Schmp. : I53⁰ C (hellgelbe Kristalle)

Ausbeute : I.56 g (61 %)

Analyse : C₁₅H₂₀N₄ (256.20)

Ber. : C 70.28 H 7.86 N 21.85

Gef. : C 70.32 H 8.05 N 21.97

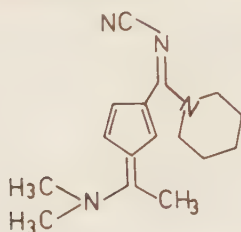
MS : I47 (100 %), 256 (62 %, M⁺), 257 (14 %), 255 (7,5 %), 212 (7,5 %), I46 (14 %), I45 (10,5 %), 42 (8 %)

Weg B : Analog I5 (Weg C) aus 26 und 29 .

Ausbeute : I.37 g (53 %)

Die nach dieser Methode hergestellte Substanz stimmt mit der nach Weg A synthetisierten in Schmelzpunkt und spektroskopischen Daten überein.

N^I-Cyan-N²-pentamethylen 3(I-dimethylamino-I-äthyliden) 1,4-cyclopentadien-carboxamidin (28)



Analog I5 aus 26 und N,N-Dimethylacetamid-dimethylacetal.

Schmp. : 152⁰ C (hellgelbe Kristalle)

Ausbeute : 1.48 g (55 %)

Analyse : C₁₆H₂₂N₄ (270.4)

Ber. : C 71.08 H 8.20 N 20.72

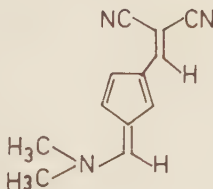
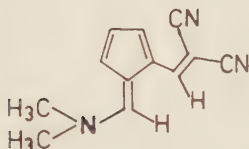
Gef. : C 70.39 H 8.14 N 21.17

MS : 161 (100 %), 270 (58 %, M⁺), 271 (12 %), 269 (10 %), 108 (25 %), 42 (22 %)

Darstellung des Thalliumsalzes von 10a für die Synthese der Verbindungen 30(1), 30(2) und 32

Das Natriumsalz des 1,3-Cyclopentadienyl-methylenmalononitrils (10c) wird nach der Vorschrift von Hartke und Radau ²²⁾ hergestellt. Die wäßrige Lösung eines 0.1molaren Ansatzes wird zu einer Lösung von 33.5 g Tl₂SO₄ getropft. Dabei fällt sofort das Thalliumsalz aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser (60⁰ C) gewaschen und über P₂O₅ im Vakuum getrocknet.

(5-Dimethylaminomethylen)I,3-cyclopentadienyl-methylenmalononitril (30(I)) und (3-Dimethylaminomethylen)I,4-cyclopentadienyl-methylenmalononitril (30(2))



3.5 g (0.01 mol) des Thalliums Salzes von 10c werden in 50 ml I,2-Dichloräthan suspendiert und portionsweise mit N,N-Dimethylmethylthiomethyleniminium-jodid versetzt. Die Weiterbehandlung erfolgt wie für 15 (Weg C). Dabei fällt 30 als Isomerengemisch 30(I) , 30(2) an.

Ausbeute : 0.84 g (43 %)

Zur Trennung des Gemisches werden 0.4 g in Aceton gelöst und auf PSC-Platten getrennt (4 Platten 20 cm x 20 cm x 2 mm Kieselgel "Merck" gipshaltig, Cyclohexan/Aceton 8:5). Es werden die obere orange Zone und die unmittelbar darunter liegende gelbe Zone mit Aceton eluiert. Die beiden Fraktionen werden eingedampft und die Rückstände jeweils aus Pentan/Dichlormethan umkristallisiert.

30(I) Schmp. : 189° C rötlichgelbe Kristalle

30(2) Schmp. : 185° C gelbe Kristalle

Verhältnis 30(I) : 30(2) ca 1:1

Analyse : C₁₂H₁₁N₃ (197.2)

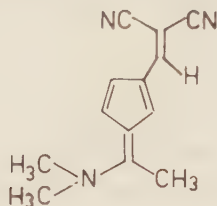
Ber. : C 73.07 H 5.62 N 21.31

Gef. : C 72.90 H 5.53 N 21.37

Die Analysenwerte beziehen sich auf das Isomerengemisch.

MS : 30(1) I97 (M^+ , 100 %), I96 (42 %), I98 (15,5 %),
I32 (44 %), I27 (23 %), 98.5 (19 %), 42 (46 %)
30(2) I97 (M^+ , 100 %), I32 (9 %)

[3-(1-Dimethylamino-1-äthyliden)] 1,4-cyclopentadienyl-methylen-
malononitril (32)



Analog 30 aus 10a und N,N-Dimethylmethylthio-äthylideniminium-jodid (31).

Schmp. : 187° C (gelborange Kristalle)

Ausbeute : 1.1 g (52 %)

Analyse : C₁₃H₁₃N₃ (211.3)

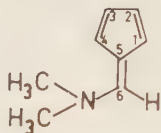
Ber. : C 73.91 H 6.20 N 19.89

Gef. : C 73.76 H 6.16 N 19.81

Darstellung von Cyclopentadienylthallium

10.2 g (0.04 mol) Thalliumäthanolat werden mit 50 ml Dichlormethan gemischt. Hierzu wird langsam eine Lösung von 3.3 g (0.05 mol) Cyclopentadien in 80 ml Dichlormethan getropft. Sofort fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit kaltem Dichlormethan gewaschen wird. Das restliche Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Cyclopentadienylthallium wird ohne zusätzliche Reinigungsschritte für weitere Synthesen verwendet und ist längere Zeit ohne sichtbare Veränderung aufzubewahren.

5-Dimethylaminomethylen-1,3-cyclopentadien (2)

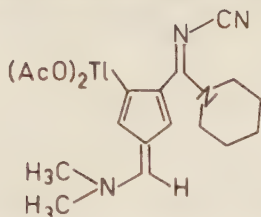


2.7 g (0.01 mol) Cyclopentadienylthallium werden in 30 ml Dichlormethan suspendiert. Zu der Suspension werden portionsweise 2.5 g (0.011 mol) N,N-Dimethyl-methylthio-methyleniminium-jodid (29) gegeben. Sofort fällt gelbes TlJ aus und Mercaptan entweicht. Man erwärmt die Mischung kurz und trennt dann den Niederschlag ab. Die Lösung wird im Vakuum eingeeengt und nach Zusatz von n-Hexan (3 ml) und Abkühlen auf -10°C fällt 2 kristallin an. Ausbeute : 0.43 g (65 %)

Die auf diesem Wege synthetisierte Substanz zeigte die gleichen spektroskopischen Daten (IR, $^1\text{H-NMR}$) wie in der Literatur für auf anderem Wege dargestellte ^{8,28} angegeben sind.

[3-Dimethylaminomethylen] [5(N^I-cyan-N²-pentamethylen)amidino]

1,4-cyclopentadienyl-thallium-diacetat (39)



0.26 g (1 mmol) 27 werden in THF gelöst und mit 0.36 g (1.1 mmol) festem Thallium(III)acetat versetzt. Nach dreiminütigem Rühren fällt aus der dunkel gefärbten Lösung ein feiner fast weißer Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, mit 10 ml THF und anschließend mit 10 ml Dichlormethan gewaschen und in der Trockenpistole unter Lichtausschluß über P₂O₅ getrocknet.

Schmp. : 95 - 100° C (Zersetzung)

Ausbeute : 0.33 g (56 %)

Analyse : C₁₉H₂₅N₄O₄Tl (577.8)

Ber. : C 39.50 H 4.36 N 9.70

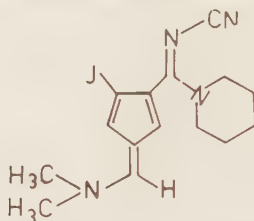
Gef. : C 39.48 H 4.47 N 8.94

Charakteristische IR-Banden (Polyäthylen) :

1625 (C=C), 520, 560 (C-Tl)

MS : 203, 205 (Intensitätsverhältnis 3:7)

N¹-Cyan-N²-pentamethylen-3-dimethylaminomethylen-5-jod-1,4-cyclo-
pentadien-1-carboxamidin (40)



0.58 g (1 mmol) 39 werden in 5 ml DMSO gelöst und mit 3.7 g (2.2 mmol) festem fein verriebenen Kaliumjodid versetzt. Sofort fällt gelbes TLJ aus. Man schüttelt noch 3 Minuten und trennt dann den Niederschlag ab und wäscht ihn zweimal mit jeweils 2 ml DMSO nach. Die vereinigten Filtrate werden dann in 50 ml Eiswasser gegossen. Dabei fällt 40 kristallin aus.

Schmp. : 166° C (Aceton/Pentan)

Ausbeute : 0.38 g (100 %)

Analyse : C₁₅H₁₉N₄J (382.3)

Ber. : C 47.13 H 5.01 N 14.66

Gef. : C 46.48 H 5.05 N 15.32

Charakteristische IR-Banden :

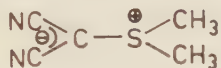
2150 (20 %), 1625, 1550 (C=C), 980

MS : 382 (M⁺, 31 %), 299 (9,2 %), 298 (7 %), 128 (100 %), 127 (68 %), 273 (20 %), 256 (61 %)

¹H-NMR (CDCl₃) : 1.75 (m), 3.6 (m) (Piperidin), 3.3 (s), 3.45 (s) (N(CH₃)₂), 6.5 (d), 7.05 (d) (1-H, 4-H), 7.18 (6-H)

UV (Methanol) : 343 (4.42) 275 (3.95) 239 (4.07)

Dimethylsulfonium-malononitrilylid (52)

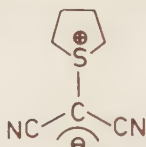


Zu einer Suspension von 1.5 g (0.01 mol) N-Chlorsuccinimid in 30 ml Dichlormethan wird bei 0° C eine Lösung von 0.7 g (0.01 mol) Dimethylsulfid in 20 ml Dichlormethan getropft. Man läßt eine halbe Stunde rühren und gibt dann zu der Mischung 2.7 g (0.01 mol) Malononitrilylthallium. Man rührt eine weitere Stunde, filtriert dann das ausgefallene Thalliumchlorid ab und schüttelt das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser aus. Die organisch Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird aus Isopropylalkoholumkristallisiert.

Ausbeute : 1.00 g (80 %)

Die Substanz stimmte im Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Tetramethylsulfonium-malononitrilylid (53)



Analog 52 .

Eingesetzte Mengen : 1.5 g (0.01 mol) N-Chlorbenzotriazol
0.9 g (0.01 mol) Tetramethylsulfid
2.7 g (0.01 mol) Malononitrilylthallium

Schmp. : 106°C

Ausbeute : 1.2 g (75 %)

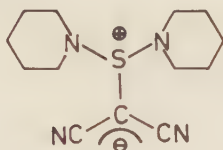
Analyse : $C_7H_8SN_2$ (152.2)

Ber. : C 55.24 H 5.30 N 18.40 S 21.06

Gef. : C 55.19 H 5.18 N 18.30 S 20.03

Die spektroskopischen Daten stimmten mit den in der Literatur angegebenen überein ⁶⁹⁾.

Bispiperidinosulfonium-malononitrilylid (54)



Zu einer Lösung von 1.6 g (0.01 mol) I-Chlorbenzotriazol in 50 ml Dichlormethan wird bei -70° C eine Lösung von 2.0 g (0.01 mol) Thio-I,I'-bispiperidin in 50 ml Dichlormethan getropft. Man läßt eine halbe Stunde rühren und gibt dann zu der gelb gefärbten Lösung 2.7 g (0.01 mol) Malononitrilylthallium. Nach einer weiteren Stunde intensiven Rührens wird das ausgefallene Thalliumchlorid abfiltriert und das Filtrat mit dem gleichen Volumen 1 N-Natronlauge ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der rötlich braune Rückstand wird in Dichlormethan/Tetrachlormethan (3:1) aufgenommen und über Al_2O_3 mit diesem Lösungsmittelgemisch chromatographiert. Die leicht gelbliche Fraktion wird eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Äther umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle.

Schmp. : 185° C

Ausbeute : 1.7 g (65 %)

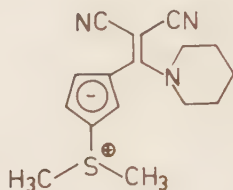
Analyse : $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$ (264.4)

Ber. : C 59.07 H 7.62 N 21.19 S 12.12

Gef. : C 59.06 H 7.64 N 20.92 S 12.04

IR : 2940, 2840, 2185, 2165, 1445, 1210, 925, 690

I-Dimethylsulfonio-3(piperidino-methylenmalononitrilo)cyclopentadienid (55)



Zu dem analog 52 aus 0.6 g (0.01 mol) Dimethylsulfid und 1.3 g (0.01 mol) N-Chlorsuccinimid bereiteten Azasulfoniumsalz werden bei -40°C unter Argon 4.3 g (0.01 mol) des Thalliumsalzes 10c gegeben. Man läßt zwei Stunden rühren und filtriert das ausgefallene Thalliumchlorid ab. Das rote Filtrat wird mit dem gleichen Volumen Wasser ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch über Al_2O_3 chromatographiert. Die gelbe Fraktion wird eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Äther umkristallisiert. Man erhält hellgelbe Kristalle.

Schmp. : 145°C

Ausbeute : 1.16 g (40 %)

Analyse : $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$ (285.4)

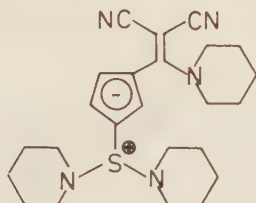
Ber. : C 67.33 H 6.71 N 14.72 S 11.23

Gef. : C 67.12 H 6.73 N 14.22 S 10.52

IR : 3005, 2940, 2920, 2840, 2192, 2158, 1470 (breite Bande), 995, 810, 645

$^1\text{H-NMR}$: 1.70 (m) 3.63 (m) Pip, 2.90 (s) SCH_3 , 6.33 (d) 6.80 (s)

I-Bispiperidinosulfonio-3(piperidinomethylenmalononitrilo)cyclopentadienid (56)



Zu dem analog 54 aus 2,0 g (0.01 mol) Thio-I,I'-bispiperidin und 1,6 g (0.01 mol) I-Chlorbenzotriazol bereiteten Azasulfoniumsalz werden bei -70°C 4,3 g (0.01 mol) des Thalliumsalzes von 10c gegeben. Die Aufarbeitung erfolgt analog (55).

Schmp. : $180 - 185^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung)

Ausbeute : 2,4 g (55 %)

Analyse : $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{S}$ (423,6)

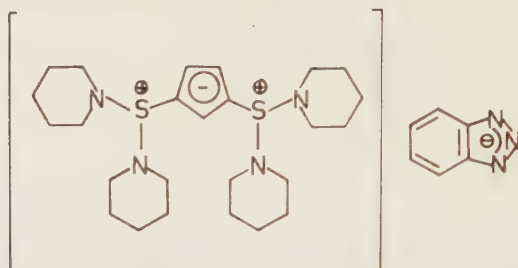
Ber. : C 68,05 H 7,85 N 16,53 S 7,57

Gef. : C 67,93 H 7,62 N 16,50 S 8,13

IR : 3005, 2930, 2185, 2155, 1470 (breite Bande)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 6.63 (t) (2-H), 6.37 (q) (4-H), 6.00 (q), 3.60 (m) 1,73 (m) (Pip.)

(3-Bispiperidinosulfonio)cyclopentadienido-bispiperidinosulfonium-benzotriazol (60a)



Herstellung des Azasulfoniumsalzes :

Zu einer Lösung von 1.6 g (0.01 mol) 1-Chlorbenzotriazol in 50 ml Dichlormethan wird bei -70°C unter Argon eine Lösung von 2.0 g (0.01 mol) Thio-1,1'-bispiperidin getropft und man läßt eine halbe Stunde rühren.

Dann gibt man zu der Lösung des gebildeten Azasulfoniumsalzes portionsweise 2.7 g (0.01 mol) Cyclopentadienylthallium. Nach einer Stunde wird das ausgefallene Thalliumchlorid abfiltriert und das klare gelbliche Filtrat mit soviel Äther versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird abgesaugt und einmal aus Methanol umkristallisiert, man erhält farblose Kristalle.

Schmp. : 168°C

Ausbeute : 1.7 g (59 %)

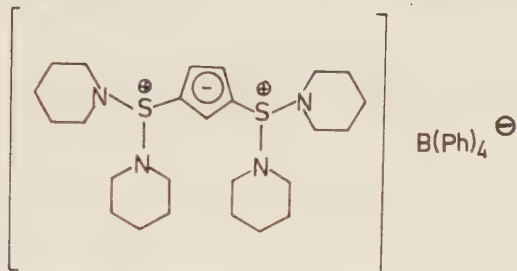
Analyse : $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{N}_7\text{S}_2$ (578.9)

Ber. : C 64.32 H 7.60 N 16.93 S 11.07

Gef. : C 63.95 H 7.60 N 16.70 S 11.70

IR : 3025, 2930, 2840, 1450, 1440, 1420, 1210, 1150, 1045, 920, 770, 740, 690

(3-Bispiperidinosulfonio)cyclopentadienido-bispiperidinosulfoni-
um-tetraphenylborat (60b)



0.58 g (0.001 mol) des nach obiger Vorschrift hergestellten Benzo-
triazolats 60a werden in wenig Methanol gelöst und mit einer Lö-
sung von 0.35 g (0.001 mol) Natriumtetraphenylborat in 5 ml Metha-
nol versetzt. Sofort fällt 60b aus.

Schmp. : 185° C

Ausbeute : 0.7 g (89 %)

Analyse : $\text{C}_{49}\text{H}_{63}\text{B N}_4\text{S}_2$ (783.0)

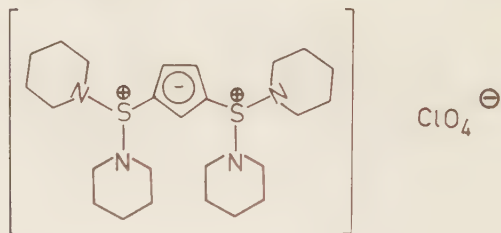
Ber. : C 75.16 H 8.11 N 7.15 S 8.18

Gef. : C 75.11 H 8.06 N 7.16 S 9.43

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO) : 7.1 (bm) 6.17 (m) 5.96 (m) 3.2 (m)

1.57 (m)

(3-Bispiperidinosulfonio)cyclopentadienido-bispiperidinosulfonium-perchlorat (60c)



0.58 g (0.001 mol) des nach vorangehender Vorschrift hergestellten Benzotriazolats 60a werden in wenig Methanol gelöst und mit einer Lösung von 1.0 g LiClO_4 in 5 ml Methanol/Wasser (5:1) versetzt. Nach kurzer Zeit fallen farblose Kristalle aus.
Schmp. : 260°C

Ausbeute : 0.53 g (93 %)

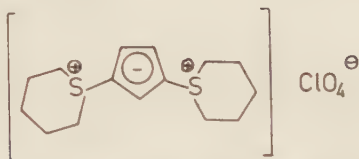
Analyse : $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{Cl N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (563.3)

Ber. : C 53.31 H 7.69 N 9.95 S 11.39

Gef. : C 53.23 H 7.71 N 9.99 S 11.23

IR : 2930, 2840, 1450, 1440, 1420, 1210, 1100, 1080, 1040, 940, 855, 840, 760

(3(Pentamethylensulfonio)cyclopentadienido-pentamethylensulfo-
nium-perchlorat (67)



Zu dem analog 60a aus 2.2 g (0.022 mol) Pentamethylensulfid und 3.1 g (0.022 mol) I-Chlorbenzotriazol hergestellten Azasulfoniumsalz wird portionsweise 5.4 g (0.02 mol) Cyclopentadienylthallium gegeben. Nach einer Stunde wird das ausgefallene Thalliumchlorid abfiltriert und das klare gelblich rote Filtrat mit 10 ml einer gesättigten Lösung von LiClO_4 ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt und mit wenig Äther versetzt. Im Eisbad kristallisiert 67 in farblosen Kristallen aus.

Schmp. : 180 - 182° C (Zersetzung)

Ausbeute : 1.54 g (42 %)

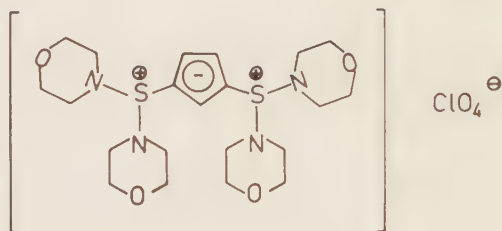
Analyse : $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ClO}_4\text{S}_2$ (366.9)

Ber. : C 49.10 H 6.32

Gef. : C 49.08 H 6.37

IR : 3025, 2940, 1440, 1435, 1420

(3-Bismorpholino-sulfonio)cyclopentadienido-bismorpholinosulfoni-
um-perchlorat (63)



Analog 67 .

Eingesetzte Mengen : 4.4 g (0.022 mol) Thio-4,4'-bismorpholino

3.I g (0.022 mol) I-Chlorbenzotriazol

5.4 g (0.022 mol) Cyclopentadienylthallium

Ausbeute : 1.2 g (21 %) Schmp. : 240⁰ C (Zersetzung)

Analyse : $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{Cl N}_4\text{O}_8\text{S}_2$ (571.1)

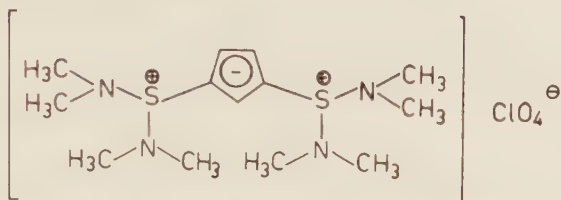
Ber. : C 44.57 H 6.18 N 9.81

Gef. : C 44.66 H 6.11 N 9.72

IR : 2960, 2920, 2895, 2865, 1455, 1445, 1435, 1350,

1295, 1260, 1080, 925, 790, 645

[3-Bis(dimethylamino)sulfonio]cyclopentadienido-bis(dimethylamino)sulfonium-perchlorat (64)



Analog 67 .

Eingesetzte Mengen : 2.6 g (0.022 mol) Thio-N,N'-bisdimethylamin

3.3 g (0.022 mol) I-Chlorbenzotriazol

5.4 g (0.022 mol) Cyclopentadienylthallium

Ausbeute : 0.77 (19 %) Schmp. : 250° C (Zersetzung)

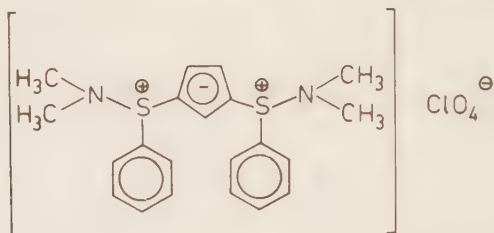
Analyse : $C_{13}H_{27}Cl N_4 O_4 S_2$ (403.0)

Ber. : C 38.25 H 6.75 N 13.90

Gef. : C 37.96 H 6.83 N 13.74

IR : 2950, 1455, 1445, 1080, 740, 645

(3-Dimethylamino-phenylsulfonio)cyclopentadienido-dimethyl-
amino-phenylsulfonium-perchlorat (65)



Zu 2.8 g (0.02 mol) N-Chlorsuccinimid in 30 ml Dichlor-
methan wird bei 0° C unter Argon eine Lösung von 3.2 g (0.02 mol)
Phenylsulfenamid in 50 ml Dichlormethan getropft. Man läßt
30 Minuten rühren, kühlt auf -20° C ab und versetzt die
gelbe Lösung mit 5.4 g (0.02 mol) Cyclopentadienylthallium.
Man läßt eine weitere Stunde rühren, filtriert das ausgefallene
Thalliumchlorid ab und schüttelt das Filtrat mit 10 ml einer
gesättigten LiClO₄ - Lösung aus. Die organische Phase wird
über Na₂SO₄ getrocknet, auf ein Drittel ihres Volumens ein-
geengt und mit wenig Äther versetzt. Im Eisbad erhält man
dann farblose Kristalle.

Schmp. : 168° C

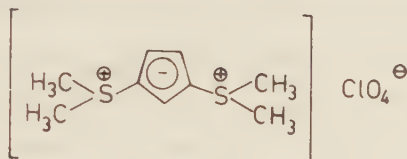
Ausbeute : 1.73 g (38 %)

Analyse : C₂₁H₂₅Cl N₂O₄S₂ (469.0)

Ber. : C 53.78 H 5.37 N 5.97

Gef. : C 53.61 H 5.28 N 5.63

(3-Dimethylsulfonyl)cyclopentadienido-dimethylsulfonium-perchlorat (66)



Zu dem analog 67 aus 1.4 g (0.022 mol) Dimethylsulfid und 3.1 g (0.022 mol) I-Chlorbenzotriazol bereiteten Azasulfoniumsalz wird portionsweise 5.4 g (0.02 mol) Cyclopentadienylthallium bei -20°C unter Argon gegeben. Nach einer Stunde wird das ausgefallene Thalliumchlorid abfiltriert und das klare rötliche Filtrat mit 1.05 g (0.03 mol) Tetrabutylammoniumperchlorat in wenig Dichlormethan gelöst versetzt. Die Lösung wird auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft, eventuell mit wenig Äther versetzt. Im Eisbad kristallisiert 66 in farblosen Kristallen aus.

Schmp. : 165°C (Zersetzung)

Ausbeute : 1.2 g (40 %)

Analyse : $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClO}_4\text{S}_2$ (286.8)

Ber. : C 37.69 H 5.27

Gef. : C 37.47 H 4.98

IR : 3020, 2940, 1435, 1420, 1415, 1330, 1080, 1050,

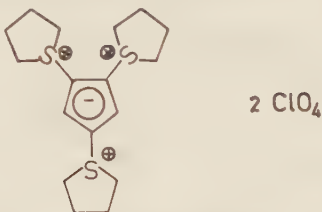
1035, 995, 785, 680, 690

Darstellung von 66 über 43

Zu 0.26 g (0.002 mol) N-Chlorsuccinimid in 20 ml Dichlormethan wird bei 0° C eine Lösung von 0.12 g (0.002 mol) Dimethylsulfid in 5 ml Dichlormethan gegeben. Man läßt 15 Minuten rühren und gibt dann zu der Mischung eine Lösung von 0.27 g (0.002 mol) Dimethylsulfonium-cyclopentadienylid (43) in 20 ml Dichlormethan. Man läßt eine Stunde rühren und schüttelt dann die Lösung mit einer gesättigten LiClO_4 -Lösung aus. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, teilweise eingeeengt und mit wenig Äther versetzt. Im Eisbad kristallisiert 66 aus.
Ausbeute : 0.20 g (35 %)

Die auf diese Weise dargestellte Substanz stimmt in Schmelzpunkt und spektroskopischen Daten mit der aus Cyclopentadienylthallium hergestellten überein.

[2,4-Bis(tetramethylensulfonio)] cyclopentadienido-tetramethylen-
sulfonium-diperchlorat (69)



Aus 2.7 g (0.03 mol) Tetramethylensulfid und 4.6 g (0.03 mol) I-Chlorbenzotriazol wird analog 67 ein Azasulfoniumsalz gebildet. Hierzu wird bei -70° C unter Argon portionsweise 5.4 g (0.02 mol) Cyclopentadienylthallium gegeben. Nach drei Stunden wird das ausgefallene Thalliumchlorid abfiltriert und das klare rötliche Filtrat mit einer gesättigten LiClO₄-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt. Im Eisbad kristallisiert 69 aus.

Schmp. : 205° C (Zersetzung)

Ausbeute : 1.5 g (28 %)

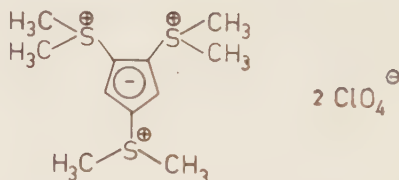
Analyse : C₁₇H₂₆Cl₂O₈S₃ (525.5)

Ber.: C 38.86 H 4.94 S 18.30

Gef.: C 38.64 H 4.88 S 17.81

IR : 3100, 3000, 2950, 1430, 1415, 1075, 875, 795

2,4-Bis(dimethylsulfonio) cyclopentadienido-dimethylsulfo-
nium-diperchlorat (70)



Analog 69 :

Eingesetzte Mengen : 2.5 g (0.04 mol) Dimethylsulfid

6.1 g (0.04 mol) I-Chlorbenzotriazol

5.4 g (0.02 mol) Cyclopentadienylthallium

Schmp. : 350° C

Ausbeute : 0.36 g (8 %)

Analyse : C₁₁H₂₀Cl₁O₈S₃ (447.4)

Ber. : C 29.53 H 5.50

Gef. : C 28.53 H 5.56

Bemerkung : Die unbefriedigenden Analysenergebnisse kommen daher, daß die Substanz mit Thalliumchlorid verunreinigt war und wegen schlechter Löslichkeit nicht gereinigt werden konnte. Eine Rückstandsanalyse war nicht möglich, da die Substanz bei der Verbrennung verpuffte.

IR : 3100, 3000, 1430, 1420, 1080, 795

Reaktion von Cyclopentadienylnatrium mit 45a

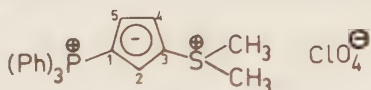
Aus 3.I g (0.02 mol) N-Chlorbenzotriazol in 30 ml Dichlormethan gelöst und 1.3 g Dimethylsulfid wird bei -70°C ein Azasulfoniumsalz bereitet. Die Lösung wird bei -70°C zu einer Lösung von 0.02 mol Cyclopentadienylnatrium (aus 0.48 g Natriumhydrid und 1.4 g Cyclopentadien) getropft. Man läßt drei Stunden rühren und gibt, zur Zerstörung von überschüssigem Natriumhydrid, wenig Methanol dazu. Dann schüttelt man mit dem gleichen Volumen Wasser aus. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über eine kurze Säule Al_2O_3 (Aktivitätsstufe II) filtriert. Das Filtrat wird wieder eingedampft. Es bleibt ein brauner fester Rückstand zurück, der über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als 43 identifiziert wird.

Reaktion von Cyclopentadienylnatrium mit 45d

Analog der vorstehenden Vorschrift wird aus 3.I g (0.02 mol) I-Chlorbenzotriazol und 4.0 g Thio-I,I'-bispiperidin bei -70°C ein Azasulfoniumsalz gebildet und zu 0.02 mol Cyclopentadienylnatrium gepumpt. Überschüssiges Natriumhydrid wird nach drei Stunden mit wenig Methanol zerstört und man schüttelt mit gesättigter LiClO_4 -Lösung aus. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in CCl_3 aufgenommen und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als 60a identifiziert.

Ausbeute : ca 5 %

(3-Dimethylsulfonyl)cyclopentadienyl-triphenylphosphonium-per-
chlorat (76b)



Zu einer Lösung von 0.7 g (0.011 mol) Dimethylsulfid in 30 ml Dichlormethan wird bei -70°C unter Argon eine Lösung von 1.65 g (0.011 mol) I-Chlorbenzotriazol in 50 ml Dichlormethan getropft. Diese Lösung wird bei -70°C über eine flexible Nadel mit Argon zu einer Lösung von 3.3 g (0.01 mol) Triphenylphosphoniumcyclopentadienylid gepumpt. Man läßt drei Stunden bei dieser Temperatur rühren und eine weitere Stunde bei 0°C . Dann wird das Reaktionsgemisch mit 10 ml einer gesättigten Lösung von LiClO_4 in Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt und mit wenig Äther versetzt. Im Eisbad kristallisiert nach einiger Zeit 76b aus.

Schmp. : 170°C (Zersetzung)

Ausbeute : 1.7 g (35 %)

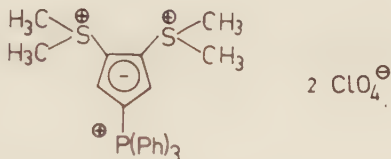
Analyse : $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{ClO}_4\text{P S}$ (486.2)

Ber. : C 61.56 H 4.97

Gef. : C 61.23 H 4.95

IR : 3050, 3020, 2920, 1480, 1430, 1080, 790, 715, 685

(3,4-Bis-dimethylsulfonio)cyclopentadienido-triphenylphosphonium-
diperchlorat (77b)



Zu dem analog 67 aus 0.7 g (0.01 mol) Dimethylsulfid und 1.6 g (0.01 mol) I-Chlorbenzotriazol bereiteten Azasulfoniumsalz wird bei -40°C unter Argon eine Lösung von 1.65 g (0.005 mol) Triphenylphosphoniumcyclopentadienylid in 50 ml Dichlormethan getropft. Man läßt fünf Stunden rühren und eine weitere Stunde bei 0°C . Dann wird das Reaktionsgemisch mit 10 ml einer gesättigten LiClO_4 -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, teilweise eingeeengt und mit wenig Äther versetzt. Im Eisbad kristallisiert dann 77b aus.

Schmp. : 270°C (Zersetzung)

Ausbeute : 1.1 g (34 %)

Analyse : $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{P}$ (647.52)

Ber. : C 50.08 H 4.51

Gef. : C 49.72 H 4.33

IR : 3100, 3080, 2900, 1465, 1445, 1420, 1270, 1180,
1080, 945, 915, 800, 650

(3-Tetramethylensulfonio)cyclopentadienido-triphenylphosphonium-
perchlorat (78)



Analog 76b .

Eingesetzte Mengen : 0.9 g (0.01 mol) Tetramethylensulfid
1.6 g (0.01 mol) I-Chlorbenzotriazol
3.3 g (0.01 mol) Triphenylphosphoniumcyclo-
pentadienyliid

Schmp. : 242 - 248° C

Ausbeute : 1.9 g (37 %)

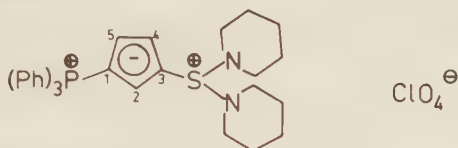
Analyse : $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Cl}\text{O}_4\text{P}\text{S}$ (513.0)

Ber. : C 63.21 H 5.31

Gef. : C 63.48 H 5.04

IR : 1482, 1435, 1080, 795, 750, 775, 730, 720

(3-Bispiperidinosulfonio)cyclopentadienido-triphenylphosphonium-
perchlorat (79)



Analog 76b.

Eingesetzte Mengen : 2.0 g (0.01 mol) Thio-I,I'-bispiperidin
 1.6 g (0.01 mol) I-Chlorbenzotriazol
 3.3 g (0.01 mol) Triphenylphosphoniumcyclo-
 pentadienyliid

Schmp. : 280⁰ C (Zersetzung)

Ausbeute : 0.5 g (8 %)

Analyse : $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{Cl N}_2\text{O}_4\text{P S}$ (622.1)

Ber. : C 63.71 H 5.67

Gef. : C 63.65 H 5.67

IR : 3040, 2920, 2850, 1480, 1440, 1080, 920, 715,
 645, 635

Literaturverzeichnis

- I) Z.Yoshida, K.Iwata und S.Yoneda, Tetrahedron Lett. (London) 1971 , 1519
- 2) K.Iwata, S.Yoneda und Z.Yoshida, J.Amer.Chem.Soc. 93, 6745 (1971)
- 3) Z.Yoshida, S.Yoneda und M.Hazama, J.C.S. Chem.Comm. 1971, 716
- 4) E.Ernstbrunner und D.Lloyd, Chem. and Ind. 1971, 1322
- 5) A.W.Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press, New York and London 1966
- 6a) G.A.Gray, J.Amer.Chem.Soc. 95, 5092 (1973)
- 6b) G.A.Gray, J.Amer.Chem.Soc. 95, 7736 (1977)
- 7) H.L.Ammon, G.L.Wheeler und P.H.Watts jr. , J.Amer.Chem.Soc. 95, 6158 (1973)
- 8) Sammelreferat : P.Yates in "Advances in Alicyclic Chemistry" (Herausgeber H.Hart und G.J.Karabatsos) Academic Press New York and London 1968
- 9) H.Meerwein, W.Florian, N.Schön und G.Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, I (1961)
- IOa) K.Hafner, K.H.Häfner, C.König, M.Kreuder, G.Ploss, G.Schulz, E.Sturm und K.H.Vöpel, Angew.Chem. 75, 35 (1963)
- IOb) K.Hafner, K.H.Vöpel, G.Ploss und C. König, Liebigs Ann. Chem. 661, 52 (1963)
- IOc) K.Hafner, G.Schulz und K.Wagner, Liebigs Ann.Chem. 678, 39 (1964)
- IIa) K.Hartke, Tetrahedron Lett. (London) 1964, 2737
- IIb) K.Hartke und L.Sepúlveda, Arch.Pharm. (Weinheim), 300, 64 (1961)
- IIc) K.Hartke, E.Schmidt, M.Castillo und J.Bartulin, Chem.Ber. 99, 3268 (1966)
- IId) K.Hartke und G.Salamon, Chem.Ber. 103, 133 (1970)
- IIe) F.G.Fick und K.Hartke, Tetrahedron Lett. (London) 1974, 3105
- IIf) F.G.Fick und K.Hartke, Tetrahedron Lett. (London) 1975, 1133
- I2) R.Gompper und E.Kutter, Chem.Ber. 98, 2825 (1965)

- I3) H.Burzlaff, K.Hartke und R.Salamon, Chem.Ber. I03, I56 (I970)
- I4) R.Böhme und H.Burzlaff, Chem.Ber. I07, 832 (I974)
- I5) K.Hafner, Liebigs Ann.Chem. 606, 79 (I957)
- I6) Chr.Jutz, E.Schweiger, H.G.Löbering, A.Kraatz und W.Kosbahn, Chem.Ber. I07, 2956 (I974)
- I7) K.Hafner, K.F.Bangert und V.Orfanos, Angew.Chem. 79, 4I4 (I967)
- I8) A.P.Downing, W.D.Ollis und I.O.Sutherland, J.Chem.Soc. (B) I969, III
- I9) K.H.Schlingensief, Diplomarbeit, Marburg I975
- 20) K.A.Jensen und L.Henriksen, Acta Chem.Scand. 22, II07 (I968)
- 2I) H.Lecher, C.Heuck, Liebigs Ann.Chem. 438, I79 (I924)
- 22) K.Hartke und S.Radau, Arch.Pharm. (Weinheim) 307, 897 (I974)
- 23) H.Meister, Angew.Chem. 69, 533 (I957)
- 24) E.O.Fischer, Angew.Chem. 67, 475 (I955)
- 25) E.J.Corey, O.Koelliker und J.Neuffer, J.Amer.Chem.Soc. 93, I489 (I97I)
- 26) F.Mathey und J.-P.Lampin, Tetrahedron 3I, 2685 (I975)
- 27) Übersicht : A.McKillop und E.C.Taylor, Chem.Brit. 9, 4 (I973)
- 28) A.Mannschreck und Ü.Kölle, Chem.Ber. I02, 243 (I969)
- 29) R.Hollenstein, W.v.Philipsborn, R.Vögeli und M.Neuenschwander, Helv.Chim.Acta 56, 847 (I973)
- 30) A.S.Kende, P.T.Izzo und P.T.McGregor, J.Amer.Chem.Soc. 88, 3359 (I966)
- 3I) K.Hartke und G.Salamon, Chem.Ber. I03, I48 (I970)
- 32) K.Hafner und F.Schmidt, Tetrahedron Lett. (London) I973, 5I0I
- 33) K.Hafner, H.E.Kramer, H.Musso, G.Ploss und G.Schulz, Chem.ber. 97, 2066 (I964)
- 34) H.Ammon und G.Wheeler, J.C.S.Chem.Comm. I97I, I052
- 35) H.Ammon und L.Plastas, J.C.S.Chem.Comm. I97I, 356
- 36) A.Mannschreck und Ü.Kölle, Tetrahedron Lett. (London) I967, 863
- 37) J.H.Crabtree und D.J.Bertelli, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5384 (I967)

- 38) H.Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973, S. 248
- 39) s. I8) S. II2
- 40) R.F.Childs, R.Grigg und A.W. Johnson, J.Chem.Soc. (C) 1967, 201
- 41) K.Hartke und G.Salamon, Chem.Ber. 103, 148 (1970)
- 42) A.Mannschreck und U.Kölle, Chem.Ber. 102, 243 (1969)
- 43) J.Hine und D.B.Knight, J.Org.Chem. 35, 3946 (1970)
- 44) D.Knight, R.L.Hartless und D.A.Jarvis, J.Org.Chem. 37, 688 (1972)
- 45) A-McKillop, J.D.Hunt, M.J.Zelesko, J.S.Fowler, E.C.Taylor, G.McGillivray und F.Kienzle, J.Amer.Chem.Soc. 93, 4841 (1971)
- 46) H.Gilman und R.K.Abbott, J.Amer.Chem.Soc. 65, 122 (1943)
- 47) V.P.Glushkova und K.A.Kocheshkov, Dokl.Akad.Nauk. SSSR 116, 233 (1957) zitiert nach 45)
- 48) E.C.Taylor, H.W.Altland, R.H.Danforth, G.McGillivray und A.McKillop, J.Amer.Chem.Soc. 92, 3250 (1970)
- 49) E.C.Taylor, F.Kienzle und A.McKillop, Synthesis 1972, 38
- 50) A.McKillop, B.P.Swann, M.J.Zelesko und E.C.Taylor, Angew. Chem. 82, 84 (1970)
- 51) A.McKillop, J.D.Hunt und E.C.Taylor, J.Organomet.Chem. 24, 77 (1970)
- 52) J.P.Maher und D.F.Evans, J.Chem.Soc. 1963, 5534
- 53) J.P.Maher und D.F.Evans, J.Chem.Soc, 1966, 637
- 54) E.C.Taylor, F.Kienzle, R.L.Robey, A.McKillop und J.D.Hunt, J.Amer.Chem.Soc. 93, 4845 (1971)
- 55) P.M.Henry, J.Org.Chem. 35, 3083 (1970)
- 56) B.M.Trost und L.S.Melvin, Sulfur Ylides, Academic Press, New York 1975
- 57) H.Behringer und F.Scheidl, Tetrahedron Lett. (London) 1965 I757
- 58) Z.Yoshida, S.Yoneda und M.Hazama, J.Org.Chem. 37, 1364 (1972)
- 59) W.Ando, Y.Saiki und T.Migita, Tetrahedron 29, 3511 (1973)
- 60) R.F.Childs, R.Grigg und A.W.Johnson, J.Chem.Soc. (C) 1967, 201

- 61) G.Seitz, Chem.Ber. 101, 585 (1968)
- 62) E.Vilsmaier und W.Sprügl, Liebigs Ann.Chem. 747, 151 (1971)
- 63) H.Minato, K.Okuma und M.Kobayahi, J.C.S.Chem.Comm. 1975, 868
- 64) M.Haake und H.Benack, Synthesis 1976, 308
- 65) E.J.Corey und C.U.Kim, J.Amer.Chem.Soc. 94, 7586 (1971)
- 66) P.G.Gassman und D.R.Amick, Tetrahedron Lett. 1974, 889
- 67) M.Haake und H.Benack, Synthesis 1976, 310
- 68) H.Meerwein, K.F.Zenner und R.Gipp, Liebigs Ann.Chem. 688, 67 (1965)
- 69) B.J.Middleton, E.L.Buhl und M.Zangel, J.Org.Chem. 30, 2384 (1961)
- 70) Z.Yoshida, S.Yoneda, T.Yato und M.Hazama, Tetrahedron Lett. (London) 1973, 873
- 71) Z.Yoshida, S.Araki und H.Ogoshi, Tetrahedron Lett. (London) 1975, 19
- 72) H.Spiesecke und W.G.Schneider, Tetrahedron Lett. (London), 1961, 468
- 73) P.Haake, W.B.Miller und D.A.Tyssee, J.Amer.Chem.Soc. 86, 3577 (1964)
- 74) G.Kresze in: Organic Sulfur Chemistry, Herausgeber : C.J.M. Sterling , Butterworths London und Boston 1975, S. 65
- 75) W.L.Jolly in: Advances in Chemistry Series 110, American Chemical Society, Washington 1972 S. 92
- 76) G.A.Wiegers und A.Vos, Acta Crystallogr. 20, 186 (1966)
- 77) B.Krebs und S.Pohl, Chem.Ber. 106, 1069 (1973)
- 78) J.Hargittai, M.Hargittai und J.Hernadi, Magyar.Kem.Fol. 76, 83 (1970) zitiert nach 74)
- 79a) F.Ramirez und S.Levy, J.Amer.Chem.Soc. 79, 67 (1957)
- 79b) F.Ramirez und S.Levy, J.Amer.Chem.Soc. 79, 6167 (1957)
- 80) W.McFarlane, Quart.Rev. 23, 187 (1969)
- 81) D.M.Grant und W.M.Litchman, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3994
- 82) H.Schmidbaur, W.Buchner und D.Scheutzwow, Chem.Ber. 106, 1251 (1973)

- 83) T.A.Albright, M.D.Gordon, W.J.Freedman und E.E.Schweizer,
J.Amer.Chem.Soc. 98, 6249 (1976)
- 84) R.F.Hudson Structure and Mechanism in Organo - Phosphorus
Chemistry, Academic Press, New York und London, 1966
- 85) H.Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973, S. 66
- 86) T. Jordan, H.W.Smith, L.L.Lohr jr. und W.N.Lipscomb, J.Amer.
Chem.Soc. 85, 846 (1963)
- 87) A.Hantzsch und M.Wolvekamp, Liebigs Ann.Chem. 331, 282
(1904)

Lebenslauf

4.Okt. 1947	geboren in Düsseldorf als Sohn des Treuhanders Karl Schlingensief und seiner Ehefrau Margareta geb. Schütz
1.4.1954 - 31.3.1958	Volksschule in Neuss
1.4.1958 - Nov. 1966	Staatl. Quirinus - Gymnasium, Neuss
7. Nov. 1966	Abitur
Nov. 1966 - Sep. 1968	Praktikum in der Martinus-Apotheke in Kaarst
5. Sep. 1968	Pharmazeutische Vorprüfung in Düssel- dorf
Sep. 1968 - März 1969	Tätigkeit als Vorexaminierter in der Martinus-Apotheke in Kaarst
ab SS 1969	Pharmaziestudium in Marburg
13. Okt. 1972	Pharmazeutische Prüfung in Marburg
16. Nov. 1972	Approbation als Apotheker
ab SS 1972	Chemiestudium in Marburg
22. 2. 1974	Diplom - Chemiker Hauptprüfung in Marburg
ab März 1974	Diplomarbeit bei Prof. Dr. K. Hartke
6. Okt. 1975	Diplom im Fach Chemie
ab März 1974	wissenschaftl. Angestellter am Insti- tut für Pharmazeut. Chemie in Marburg und gleichzeitig Arbeit an vorliegen- der Dissertation bei Prof. Dr. K. Hart- ke

2. Juni 1972

Heirat mit der PTA Susanne Wenzel

23. Sep. 1975

Geburt der Tochter Sandra

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren :

Aurich, Berndt, Böhme, Brandt, Büsing, Dehnicke, Ebel,
Försterling, Haake, Hartke, Hartmann, Kating, Kirmse,
Krieglstein, List, Luck, Maier, Nultsch, Patzelt, Schmitz,
Schweig, Seitz, Siess, Starke, Stuke, Unterhalt, Walcher.

